33739

III 8245

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III - 8.245

UNIVERSITATEA "AL.I.CUZA" IASI
FACULTATEA DE FIZICA

MARGARETA ŢIBU

FIZICA ATOMULUI SI MOLECULEI

Partea I-a

Fascicula a II-a

304695
B.C.U. IASI

IASI - 1985

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
FIZICĂ

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
CHIMIE

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA

CAPITOLUL VI

SPINUL ELECTRONULUI. STRUCTURA FINA A LINIILOR SPECTRALE

Studiul liniilor spectrale emise de atomi a pus în evidenţă faptul că acestea nu sînt simple ci sînt formate din grupuri de linii foarte apropiate între ele; prezintă deci o aşa numită structură fină. Se observă, de exemplu, foarte uşor, că prima linie din seria principală a sodiului (linia galbenă) reprezintă un dublet cu o distanţă între componente de 0,6 nm (λ_1 = 588,99 nm ; λ_2 = 589,59 nm). Aceeaşi structură de dublet o prezintă toate liniile din seria principală şi seria fină emisă de metalele alcaline, dar distanţa dintre componentele dubletului creşte repede cu numărul atomic. In cazul liniilor din seria difuză şi fundamentală se observă tot o structură de dublet dar una din componentele dubletului este, la rîndul ei, dublet.

O structură fină se observă şi la liniile hidrogenului dar în cazul acesta sînt necesare spectrografe cu putere de rezoluţie mult mai mare. Tot experimental s-a pus în evidenţă şi alte tipuri de scindări ale liniilor spectrale ; triplet, cvartet, cvintet, etc.

Modelul Bohr-Sommerfeld şi modelul cuanto-mecanic, care caracterizează electronul din atom cu ajutorul numerelor cuantice n, ℓ şi m, nu pot explica structura fină a liniilor spectrale. Nu pot explica, de asemenea, fenomene legate de interacţiunea atomilor cu un cîmp magnetic extern cum ar fi efectul Zeeman anomal ,

scindarea fasciculelor de atomi în cîmp magnetic neomogen, structura hiperfină a spectrelor etc. Aceste fapte arată că numerele cuantice n, ℓ, m, introduse prin ecuaţia lui Schrödinger pentru atomi, sînt insuficiente pentru determinarea completă a unei stări atomice. Rezolvarea tuturor acestor probleme impunea un pas înainte în studiul structurii atomului.

1. Experienţa lui Stern şi Gerlach

Stern şi Gerlach realizează, în anul 1922, o experienţă prin care îşi propun să confirme, într-un mod direct, faptul că atomii individuali au momente magnetice egale cu un multiplu de magnetoni Bohr sau, în unele cazuri, egal cu zero. Această experienţă confirmă, de asemenea, cuantificarea orientării momentelor magnetice în raport cu direcţia cîmpului magnetic; confirmă deci cuantificarea spaţială.

Metoda de măsură a momentelor magnetice atomice este **următoarea**: un fascicul de atomi obţinut prin evaporarea unei substanţe (Ag, Li, Na etc.) într-un cuptor A (fig.VI.1) şi trecut prin cîteva fante D_1, D_2, D_3, traversează un cîmp magnetic foarte

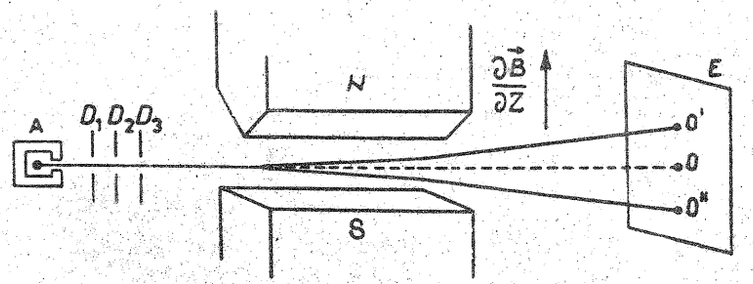


Fig.VI.1

neomogen $\vec{B} = \vec{B}(z)$, al cărui gradient $\frac{\partial B}{\partial z}$ este cunoscut şi ajunge pe un ecran de sticlă E. Pentru obţinerea unui cîmp magnetic neomogen se folosesc piese polare avînd o formă convenabilă cum rezultă şi din figură. Datorită interacţiunii atomului cu cîmpul, se constată o scindare a fasciculului într-un număr oarecare de componente. Astfel, fascicule de Ag, Li, Na etc., se scindează în două componente, cele de fluor, în patru componente, cele de oxigen în cinci componente etc. S-au făcut experienţe şi cu fascicule de hidrogen care s-au scindat în două componente precum şi de heliu care nu s-au scindat. Mărimea scindării diferă de la atom la atom şi depinde de mărimea cîmpului. Experienţa se face în vid.

Primele experienţe au fost făcute cu atomi de argint. Distribuţia atomilor depuşi pe ecranul E este schiţată în figura VI.2.

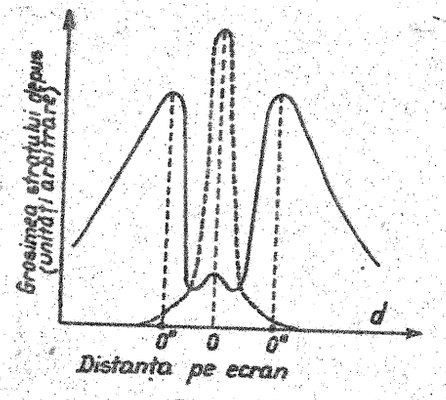


Fig.VI.2

Se obţine deci o distribuţie a atomilor de argint cu două maxime pronunţate, situate simetric faţă de punctul O. Curba punctată cu maximul în punctul O este dată de moleculele obţinute prin recombinarea atomilor de argint. Acestea avînd moment magnetic nul (momentele magnetice ale celor doi atomi din moleculă se compenseazâ), trec nedeviate prin cîmpul magnetic.

Stern şi Gerlach măsoară deviaţia fasciculului de atomi în cîmp magnetic şi ţinînd seama de expresia forţei la care sînt supuşi atomii în cîmp, determină mărimea momentului magnetic al acestora. Ei constată că proiecţia momentului magnetic al atomilor de argint pe direcţia cîmpului, este un magneton Bohr-Precopia.

Să notăm momentul magnetic al atomului cu $\vec{\mu}$. Forţa care acţionează asupra atomilor în interacţiune cu un cîmp neomogen şi care are ca efect deplasarea acestora după direcţia gradientului, depinde atît de momentul magnetic cît şi de gradientul inducţiei:

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \vec{grad})\, \vec{B} \qquad \text{VI.1}$$

Componenta forţei după OZ va fi :

$$F_z = \mu_x \frac{\partial B_z}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_z}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

In acelaşi timp, asupra dipolilor atomici acţionează şi un cuplu de forţe care tinde să-i rotească după direcţia inducţiei şi datorită efectului giroscopic, apare precesia. Dacă inducţia are direcţia axei OZ, componentele medii $\vec{\mu_x}$ şi $\vec{\mu_y}$ sînt nule datorită precesiei iar mărimea medie a forţei este

$$\overline{F} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = \mu \frac{\partial B_z}{\partial z} \cos\theta \qquad \text{VI.2}$$

θ fiind unghiul pe care-l face momentul magnetic cu inducţia $\vec{B}$ (fig.VI.3). Forţa acţionează asupra atomului în mişcare pe o porţiune de traiectorie de lungime ℓ pentru care $\frac{\partial B_z}{\partial z} \neq 0$. La sfîrşitul acestui drum. devierea atomului datorită acceleraţiei după direcţia gradientului este :

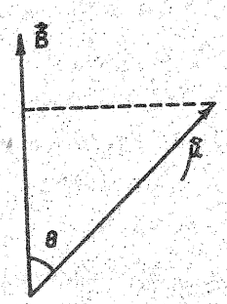


Fig.VI.3

$$z(\theta) = \frac{1}{2} \frac{\mu \cos\theta}{M} \left(\frac{\partial B_z}{\partial z}\right)_{mediu} \cdot t^2 \qquad \text{VI.3}$$

unde M este masa atomului, $t = \frac{\ell}{v}$ este durata mişcării acestuia în cîmp, iar v este viteza cea mai probabilă a atomilor care este determinată, în condiţia echilibrului termic, de temperatura cuptorului A.

Dacă unghiul θ ar putea lua orice valoare, pe ecranul E ar trebui să se obţină un strat de substanţă cu o grosime practic constantă, limitată de punctele O' şi O" care ar corespunde valorilor extreme ale unghiului. Cum, experimental, se obţin doar două depozite de argint, unul în jurul punctului O' iar altul în jurul punctului O", la egală distanţă de punctul O, tragem concluzia că momentul magnetic al atomului poate fi orientat doar în două moduri, astfel ca proiecţiile lui, după $\vec{B}$, în cele două poziţii, să fie egale şi de sens opus.

Scindarea fasciculelor de atomi într-un număr oarecare de componente este o confirmare a cuantificării orientării momentelor magnetice şi cinetice faţă de direcţia cîmpului magnetic.

2. Spinul electronului

Incercarea de a explica rezultatele experienţei lui Stern şi Gerlach cu ajutorul modelului atomic Bohr-Sommerfeld sau al modelului cuantic-ondulatoriu, nu a dus la rezultatele dorite. Atomii de argint din fascicul sînt în starea electronică fundamentală care corespunde la $n_\varphi = 1$ în cadrul modelului Bohr sau $\ell = 0$ în cadrul modelului cuantic-ondulatoriu. In această situaţie, fie că scindarea nu este justificată ($\ell = 0$ - moment magnetic orbital nul) fie că trebuie să rezulte trei componente ($n_\varphi = 1$; $m = 0, \pm 1$).

In anul 1925 W.Pauli arată că pentru explicarea unor probleme ca scindarea fasciculelor de atomi în cîmp magnetic neomogen, structura fină a liniilor spectrale, efectul Zeeman anomal etc., trebuie să se admită pentru electron încă un grad de libertate. In acelaşi an (1925) J.Uhlenbeck şi S.Goudsmit au presupus că electronul posedă un moment cinetic de spin , independent de mişcarea sa de translaţie. Acest moment propriu ar trebui să fie

legat de o mişcare în jurul uneia din axele sale. Electronul trebuie să posede, deci şi un moment magnetic propriu sau moment magnetic de spin, asociat momentului cinetic de spin. Experienţa confirmă postulatul lui Uhlenheck şi Goudsmit.

Notînd cu s noul număr cuantic introdus pentru caracterizarea electronului, număr cuantic de spin, momentul cinetic de spin este

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

iar proiecţia acestui moment pe direcţia unui cîmp magnetic se defineşte prin relaţia :

$$p_{s(B)} = m_s \hbar$$

unde m_s este numărul cuantic magnetic de spin. Experienţa lui Stern şi Gerlach ne ajută să stabilim valorile acestor numere cuantice.

Atomii de argint din fascicul sînt în stare electronică fundamentală ($\ell = 0$). Rezultă că momentul magnetic orbital este zero iar scindarea acestui fascicul este un rezultat al interacţiunii momentului magnetic de spin cu cîmpul. Notăm acest moment magnetic cu $\vec{\mu}_s$. Conform mecanicii cuantice, numărul cuantic m_s care cuantifică proiecţiile momentului cinetic şi magnetic de spin are $2s + 1$ valori şi anume ; $m_s = s, s-1 \ldots -s$.

Fiecărei **valori** a lui m_s îi corespunde o orientare a momentului. Dar fasciculul este scindat în două părţi de unde rezultă că $2s+1 = 2$ deci $s = 1/2$, iar $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Din experienţe rezultă că raportul giromagnetic de spin are o valoare dublă faţă de raportul giromagnetic orbital :

$$\gamma_\ell = \frac{\mu_\ell}{p_\ell} = \frac{e}{2m_0} \quad ; \quad \gamma_s = \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{m_0} \quad . \qquad \text{VI.4}$$

Aceste rapoarte se mai pot scrie şi sub forma :

$$\gamma_\ell = g_\ell \cdot \frac{e}{2m_0} \quad ; \quad \gamma_s = g_s \cdot \frac{e}{2m_0} \qquad \text{VI.4.a.}$$

unde $g_\ell = 1$ este factorul giromagnetic orbital iar $g_s = 2$ este factorul giromagnetic de spin. Din relaţiile VI.4 rezultă, pentru momentul magnetic de spin, următoarea expresie :

$$\mu_s = g_s \cdot \mu_B \cdot \sqrt{s(s+1)} \; . \qquad \text{VI.5}$$

Valorile diferite obţinute din experienţă pentru cele două rapoarte giromagnetice a fost un rezultat neaşteptat fapt pentru care a primit denumirea de "anomalia" giromagnetică a spinului.

Spinul a primit o justificare teoretică în cadrul mecanicii cuantice relativiste a electronului, elaborată de P.Dirac în anul 1928.

3. Experienţa Einstein-de Haas

Anomalia giromagnetică a spinului a fost pusă în evidenţă printr-o experienţă propusă de Einstein în 1915 şi realizată de de Haas. Schiţa dispozitivului experimental este dată în fig.VI.4

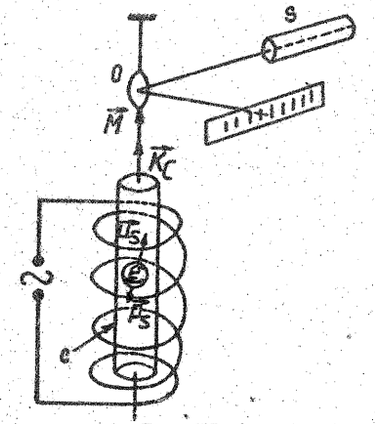


Fig.VI.4

Un mic cilindru (C) confecţionat dintr-o substanţă oarecare (de exemplu din fier) este suspendat, cu un fir de torsiune, în interiorul unei bobine prin care circulă curent electric (solenoid) şi este paralel cu intensitatea cîmpului magnetic din interiorul solenoidului. Dacă substanţa din care este făcută bara (cilindrul C) este

izotropă, la trecerea curentului prin bobină bara se magnetizează la saturaţie, momentul magnetic $\vec{M}$ fiind orientat după axa solenoidului. El este paralel cu inducţia cîmpului magnetic în cazul substanţelor para şi feromagnetice şi este antiparalel în cazul substanţelor diamagnetice.

Dacă se schimbă brusc magnetizarea barei, schimbînd sensul curentului care trece prin bobină, se observă că aceasta execută o mişcare de rotaţie în jurul axului. Spunem că are loc o rotaţie prin magnetizare. In cazul substanţei para şi feromagnetice, momentul cinetic $\vec{K}_c$ al barei, are acelaşi sens cu momentul său magnetic. Pentru a putea măsura unghiul de rotaţie al barei de fier se montează, solidar cu bara, o oglindă pe care se trimite un fascicul paralel de lumină de la sursa S. Acesta se reflectă şi ajunge pe scală. Rotaţia barei duce la deviaţia spotului pe scală, iar din aceasta se determină unghiul de rotaţie.

Aplicînd principiul conservării momentului cinetic, rezultă că particulele din substanţă ale căror momente magnetice elementare au dat, ca rezultantă, momentul magnetic al barei, au un moment cinetic elementar antiparalel cu momentul pe care-l aveau înainte de inversarea magnetizării. Calculînd, din unghiul de rotaţie, momentul cinetic total şi măsurînd momentul magnetic al barei, raportul acestora este de două ori mai mare decît în cazul mişcării orbitale (factorul giromagnetic este aproximativ egal cu 2).

In perioada cînd s-a realizat această experienţă (1915) nu se cunoştea încă noţiunea de spin şi n-a fost posibilă o explicaţie satisfăcătoare a fenomenului care are loc în momentul cînd se schimbă magnetizarea fierului. Astăzi se ştie că magnetismul fierului este dat de orientarea dipolilor elementari, iar momentul magnetic este rezultanta momentelor magnetice de spin ale electronilor, contribuţia mişcării orbitale fiind neglijabilă; momentele

magnetice orbitale ale diferiţilor atomi din reţeaua cristalină se compensează mutual. Este vorba de un mecanism de "îngheţare" a momentelor magnetice orbitale ca urmare a interacţiunii electronilor din păturile interioare incomplete, ale ionilor paramagnetici, cu cîmpul electric al cristalului. Orientarea în cîmpul electric, foarte puternic, al cristalului, nu poate fi modificată de acţiunea cîmpului magnetic exterior, mai slab.

In concluzie, inversarea magnetizării barei presupune o inversare a momentelor magnetice de spin $\vec{\mu}_s$ şi deci a momentelor cinetice $\vec{p}_s$. Pentru ca momentul cinetic total al barei să se conserve în decursul experienţei, întreaga bară capătă un impuls de rotaţie macroscopic, care compensează schimbarea totală apărută la nivelul atomilor.

4. Precesia momentelor magnetice şi cinetice

Considerăm un atom caracterizat printr-un moment cinetic $\vec{p}_j$ şi un moment magnetic $\vec{\mu}_j$. Intr-un cîmp magnetic uniform, de inducţie $\vec{B}$, dipolul magnetic (atomul) este supus unui cuplu de forţe, avînd momentul

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu}_j \times \vec{B} \qquad \text{VI.6}$$

sau, dacă ţinem seama de relaţia (VI.4),

$$\vec{\Gamma} = \gamma \vec{p}_j \times \vec{B}$$

Dar conform teoremei variaţiei momentului cinetic, momentul forţei este egal cu derivata momentului cinetic în raport cu timpul. Deci în cazul de faţă

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{p}_j}{dt} = \gamma \vec{p}_j \times \vec{B} \qquad \text{VI.6.a}$$

Din relaţia (VI.6.a) rezultă că viteza $\frac{d\vec{p}_j}{dt}$ a vectorului $\vec{p}_j$ este normală la acest veetor.

Existenţa momentului cinetic $\vec{p}_j$ face ca atomul să fie asemănător, din punct de vedere mecanic, cu un giroscop. Or, se ştie că dacă asupra unui giroscop în rotaţie acţionează un cuplu de forţe al cărui moment este perpendicular pe axul giroscopului, acesta începe să execute o mişcare de precesie în jurul direcţiei forţelor iar unghiul de înclinare al axului faţă de direcţia forţelor rămîne constant. Deci sub acţiunea cuplului mecanic, vectorul $\vec{p}_j$ primeşte o mişcare de precesie giroscopică numită precesie Larmor şi descrie un con de revoluţie în jurul lui $\vec{B}$ (fig.VI.5)

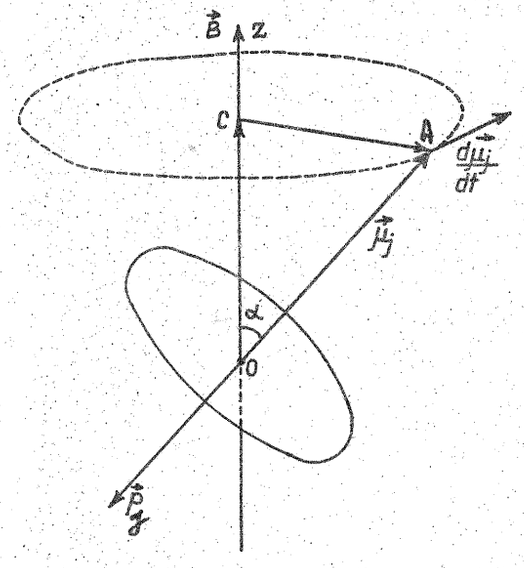


Fig.VI.5

Momentul magnetic $\vec{\mu}_j$ poate fi considerat ca fiind suma componentelor $\overrightarrow{OC}$ şi $\overrightarrow{CA}$:

$$\vec{\mu}_j = \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CA}$$

componenta $\overrightarrow{OC}$ are o direcţie fixă, paralelă cu $\vec{B}$ iar componenta $\overrightarrow{CA}$ se roteşte cu viteza unghiulară ω în planul xOy. In acest sens putem admite că extremitatea vectorului $\vec{p}_j$ (care are aceeaşi direcţie ca vectorul $\vec{\mu}_j$) a atomului situat în cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}$ se deplasează cu viteza liniară $\frac{d\vec{p}_j}{dt}$ egală cu $\vec{\Gamma}$ descriind un cerc într-un plan paralel cu planul xOy. In realitate precesia

acestui vector perpendicular pe planul orbitei (dacă ne referim la orbitele Bohr-Sommerfeld) corespunde precesiei planului respectiv şi deci atomului, care face cu aceeaşi viteză unghiulară ω (fig.VI.5).

Să stabilim care este viteza unghiulară ω de rotaţie a lui $\overrightarrow{CA}$ în jurul lui $\vec{B}$. Observăm că relaţia (VI.6.a) o putem scrie şi prin intermediul momentului magnetic şi anume :

$$\vec{\Gamma} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\vec{\mu}_j}{dt} = \vec{\mu}_j \times \vec{B} \quad . \qquad \text{VI.7}$$

Ţinînd seama de legătura între viteza periferică şi viteza unghiulară în mişcarea circulară, putem scrie

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \omega \cdot CA = \omega \cdot OA \cdot \sin\alpha \quad .$$

Dar din relaţia (VI.7) avem

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \gamma \cdot OA \cdot B \sin\alpha \quad .$$

Impărţind cele două relaţii, membru cu membru, se obţine :

$$\omega = \gamma \cdot B$$

sau, frecvenţa precesiei Larmor :

$$\nu_{(j)} = \gamma \frac{B}{2\pi} = g_j \frac{eB}{4\pi m_o} \quad . \qquad \text{VI.8}$$

Pentru momentul orbital

$$\nu_{(l)} = \frac{eB}{4\pi m_o} \qquad \text{VI.8.a}$$

iar pentru momentul de spin

$$\nu_{(s)} = 2\frac{eB}{4\pi m_o} \quad . \qquad \text{VI.8.b.}$$

Reprezentările intuitive cu ajutorul cărora s-a determinat

frecvenţa precesiei unui moment magnetic într-un cîmp magnetic exterior se pot utiliza şi pentru interacţiunea magnetică a unor momente care caracterizează părţi ale unui sistem şi care se compun pentru a da un moment total.

5. Modelul vectorial al atomului

Ca o concluzuie la paragrafele precedente precizăm următoarele : Electronul, în mişcare pe orbită, se caracterizează printr-un moment magnetic orbital

$$\vec{\mu}_\ell = - g_\ell \cdot \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \vec{u}_\ell$$

şi un moment cinetic orbital

$$\vec{p}_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)}\ \hbar\ \vec{u}_\ell$$

unde $\vec{u}_\ell$ este vectorul unitar al momentului cinetic .
Mişcarea electronului pe orbită creează un cîmp magnetic intern. In acest cîmp magnetic are loc mişcarea de spin a electronului care posedă un moment magnetic propriu (de spin)

$$\vec{\mu}_s = - g_s \cdot \mu_B \cdot \sqrt{s(s+1)}\ \vec{u}_s$$

şi un moment cinetic propriu

$$\vec{p}_s = \sqrt{s(s+1)}\ \cdot \hbar\ \vec{u}_s \quad .$$

Cu $\vec{u}_s$ s-a notat vectorul unitar care indică direcţia momentului propriu. Mărimea celor patru momente satisfac relaţia :

$$\frac{\mu_s}{p_s} = 2\frac{\mu_\ell}{p_\ell} = \frac{e}{m_o} \quad . \qquad \text{VI.9}$$

Intre electron (dipol magnetic) şi cîmpul magnetic intern are loc o

interacţiune, deci cele două momente magnetice ale electronului sînt cuplate. Acest cuplaj îl putem exprima printr-o compunere vectorială a celor două momente magnetice. Vom defini un moment magnetic rezultant (total) şi un moment cinetic rezultant cu care vom caracteriza electronul din atom. Acest mod de exprimare a caracteristicilor electronului şi deci a atomului, constituie modelul vectorial al atomului. Să stabilim mărimea momentelor rezultante.

In figura VI.6 este prezentată compunerea momentelor cinetice, orbital şi de spin şi a momentelor magnetice. Pentru a se face o construcţie corectă, se ţine seama de relaţia VI.9. Momentele cinetice $\vec{p}_\ell$ şi $\vec{p}_s$, coliniare cu momentele magnetice corespunzătoare şi de sens invers, dau, prin compunere, un moment cinetic rezultant

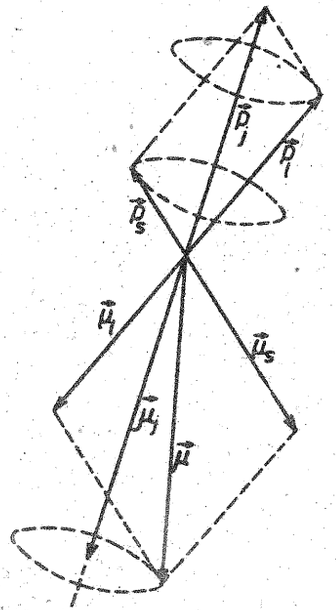


Fig.VI.6

$$\vec{p}_j = \sqrt{j(j+1)}\ \hbar\ \cdot \vec{u}_j$$

unde j este numărul cuantic intern şi are, în cazul atomilor cu un singur electron optic, valorile $j = |\ell \pm s| = |\ell \pm 1/2|$
Aceste valori rezultă din următorul raţionament. Proiectăm cele trei momente ($\vec{p}_\ell$, $\vec{p}_s$, $\vec{p}_j$) pe o direcţie z (fig.VI.7).
Mărimea proiecţiilor este :

$$p_{s(z)} = m_s\ \hbar \ ; \qquad p_{\ell(z)} = m\ \hbar \qquad ; \qquad p_{j(z)} = m_j\ \hbar$$

unde m_j este un nou număr cuantic care cuantifică proiecţia momentului cinetic total şi a momentului magnetic total.

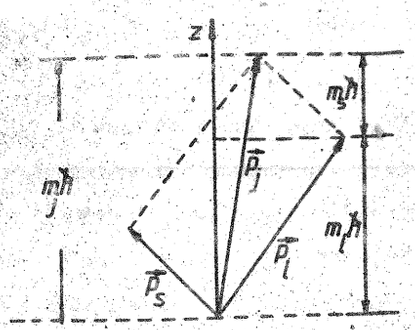


Fig.VI.7

Avînd în vedere că

$$\vec{p}_j = \vec{p}_\ell + \vec{p}_s$$

rezultă (fig.VI.7) :

$$p_{j(z)} = p_{\ell(z)} + p_{s(z)}$$

deci

$$m_j = m_\ell + m_s$$

unde :

$$m_j = j,\ j-1,\ j-2 \ldots -j$$

$$m = \ell,\ \ell-1,\ \ell-2 \ldots 0 \ldots -\ell+1,\ -\ell$$

$$m_s = \pm s = \pm 1/2 \ .$$

Valoarea maximă a lui m_ℓ este ℓ iar a lui m_s este s. Rezultă că valoarea maximă a lui m_j este :

$$m_{j(max)} = j = \ell + s \ .$$

Celelalte valori ale lui m_j se obţin făcînd toate sumele posibile între m_ℓ şi m_s. In tabelul VI.1 prezentăm un exemplu concret pe baza căruia vom trage concluzia necesară. Considerăm că $\ell = 2$ deci $m = 0, \pm 1 \pm 2$ iar $m_s = \pm 1/2$

Tabelul VI.1

m_s \ m_ℓ	- 2	- 1	0	1	2
$\frac{1}{2}$	- 3/2	- 1/2	1/2	3/2	5/2
$-\frac{1}{2}$	- 5/2	- 3/2	- 1/2	1/2	3/2

In tabel sînt separate două grupuri de valori pentru suma $m_j = m_\ell + m_s$. Valorile încadrate punctat provin de la $j = 3/2$ (deci $\ell - s$) iar celelalte valori provin de la $j = 5/2$ (deci $\ell + s$). In concluzie, numărul cuantic intern, în cazul cînd $s = 1/2$, are doar valorile $j = |\ell \pm s|$.

Datorită interacţiunii, cele două momente magnetice se cuplează dînd rezultanta $\vec{\mu}$ şi împreună cu momentele cinetice, orbital şi de spin, efectuează o mişcare de precesie în jurul direcţiei momentului cinetic rezultant $\vec{p}_j$.

Dacă descompunem momentul magnetic în două componente (fig.VI.6) una paralelă cu direcţia lui $\vec{p}_j$ iar alta perpendiculară, aceasta din urmă va fi, în medie, pe o perioadă de rotaţie, egală cu zero, deoarece ea îşi schimbă mereu direcţia. De aceea, momentul magnetic efectiv al învelişului electronic al atomului va fi egal cu componenta paralelă cu direcţia lui $\vec{p}_j$. Dar această componentă este suma proiecţiilor, pe aceeaşi direcţie, a momentelor magnetice orbital şi de spin. Deci

$$\mu_j = \mu_\ell \cos(\vec{p}_j, \vec{p}_\ell) + \mu_s \cos(\vec{p}_s, \vec{p}_j) \ . \qquad \text{VI.10.a}$$

Din triunghiurile formate de $\vec{p}_\ell$, $\vec{p}_s$, $\vec{p}_j$ (fig.VI.6) obţinem :

$$\cos(\vec{p}_\ell, \vec{p}_j) = \frac{\ell(\ell+1) + j(j+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)}\ \sqrt{j(j+1)}}$$

şi

$$\cos(\vec{p}_s, \vec{p}_j) = \frac{s(s+1) + j(j+1) - \ell(\ell+1)}{2\sqrt{s(s+1)}\ \sqrt{j(j+1)}} \ .$$

Substituind aceste expresii precum şi cele două momente magnetice în formula VI.10.a, după simplificările posibile şi scoaterea forţată în factor a mărimii $\sqrt{j(j+1)}$, obţinem :

$$\mu_j = \sqrt{j(j+1)}\,\mu_B \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2\,j(j+1)}\right]$$

unde

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2\,j\,(j+1)}$$

este factorul lui Landé (factor giromagnetic). Deci momentul magnetic total al învelişului electronic al atomului se poate scrie sub forma :

$$\vec{\mu}_j = -\sqrt{j(j+1)}\,\mu_B\, g_j\, \vec{u}_j \qquad \text{VI.10}$$

In cazul cînd momentul magnetic orbital este zero ($\ell = 0$), factorul lui Landé este $g_j = g_s = 2$, iar dacă momentul de spin este zero (caz întîlnit la atomii cu mai mulţi electroni de valenţă), factorul lui Landé devine $g_j = g_\ell = 1$.

Anomalia giromagnetică a spinului se poate exprima şi sub forma :

$$g_s = 2\, g_\ell \quad .$$

Dacă atomul se găseşte într-un cîmp magnetic extern, direcţia momentului cinetic total face un unghi cu direcţia inducţiei (fig.VI.8) şi efectuează o mişcare de precesie în jurul acestei direcţii. Orientarea momentului cinetic faţă de $\vec{B}$ este astfel încît proiecţia lui este cuantificată

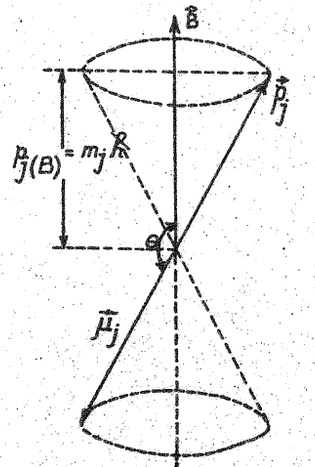


Fig.VI.8

$$p_{j(B)} = p_j \cdot \cos(\vec{p}_j, \vec{B}) =$$

$$= \sqrt{j(j+1)}\,\hbar \cdot \cos(\vec{p}_j, \vec{B})$$

sau

$$\vec{p}_{j(B)} = m_j\, \hbar\, \vec{k}$$

unde $m_j = \sqrt{j(j+1)}\cos(\vec{p}_j, \vec{B})$ este numărul cuantic magnetic

intern. Dacă considerăm, spre exemplificare, un atom pentru care $j = 3/2$, acesta se va orienta, într-un cîmp magnetic, în patru moduri, după cum rezultă din fig.VI.9. Aceeaşi mişcare de precesie în jurul direcţiei inducţiei $\vec{B}$ o efectuează şi momentul magnetic $\vec{\mu}_j$ (fig.VI.8). Proiecţia acestui moment pe direcţia inducţiei este de asemenea cuantificată :

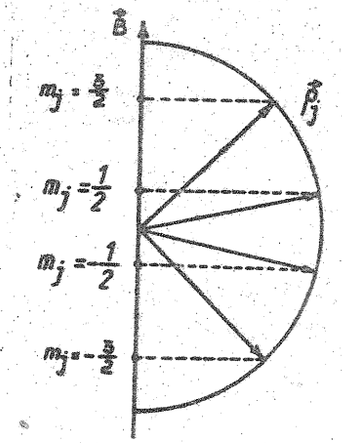


Fig.VI.9

$$\mu_{j(B)} = \mu_j \cos\Theta = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}\cos\Theta .$$

Inlocuind unghiul Θ cu unghiul suplimentar, avem :

$$\mu_{j(B)} = g_j \cdot \mu_B \cdot m_j \quad k \quad .$$

Dacă atomul are doar moment magnetic de spin diferit de zero ($\mu_\ell = 0$), acesta se orientează în cîmp astfel încît proiecţia momentului μ_s pe direcţia inducţiei este o mărime cuantificată:

$$\mu_{s(B)} = \mu_s \cdot \cos\Theta = g_s \sqrt{s(s+1)}\,\mu_B \cdot \cos\Theta \quad .$$

Folosind unghiul suplimentar, rezultă

$$\mu_s = g_s \cdot \mu_B \cdot m_s \quad .$$

Raportul dintre mărimea momentului magnetic şi a momentului cinetic corespunzător se numeşte raport magnetomecanic sau raport giromagnetic (γ) şi este o mărime importantă care caracterizează diversele stări ale unui sistem dat. Dacă ne referim la momentul magnetic total şi momentul cinetic corespunzător, avem :

$$\gamma_j = \frac{\mu_j}{p_j} = \frac{\mu_{j(z)}}{p_{j(z)}} = g_j \cdot \frac{e}{2 m_o}$$

unde g_j este factorul giromagnetic sau

$$\mu_j = \gamma_j \cdot p_j \quad . \qquad \text{VI.11}$$

6. Structura fină a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale. Corecţia de structură fină

Structura fină a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale este determinată de interacţiunea spin-orbită şi de variaţia masei electronului cu viteza de mişcare pe orbită. Ca urmare la stabilirea relaţiei care dă termenul spectral sau energia, trebuie să ţinem seama de cei doi factori care duc la cîte o corecţie astfel încît energia totală va fi :

$$W_{n,j} = W_n + \Delta W_{\ell,s} + \Delta W_{rel} \quad .$$

Termenul spectral devine :

$$T_{n,j} = T_n + \Delta T_{\ell,s} + \Delta T_{rel} \qquad \text{VI.12}$$

unde T_n este partea principală a termenului spectral.

Problema se rezolvă cel mai exact cu ajutorul ecuaţiei lui Dirac care este o ecuaţie de undă relativistă [x] . In cadrul cursului de faţă, vom urma o cale mai simplă calculînd, separat, cele două corecţii :

---

[x] A se consulta cursul de mecanică cuantică predat în facultate.

6.1. Corecţia relativistă

Pentru a obţine ecuaţia de undă relativistă, vom stabili hamiltonianul relativist şi vom înlocui mărimile care figurează în el prin operatorii corespunzători.

Energia relativistă totală este :

$$W_c + U(r) = m c^2 - m_o c^2 + U(r)$$

sau

$$W_c + U(r) = m_o c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right] + U(r) \qquad \text{VI.13}$$

unde $\beta = \frac{v}{c}$.

Pentru a scrie sub altă formă energia totală, ne folosim de pătratul impulsului :

$$p^2 = \frac{m_o^2 v^2}{1-\beta^2} = \frac{m_o^2 c^2 \beta^2}{1-\beta^2} = m_o^2 c^2 \left[\frac{1}{1-\beta^2} - 1 \right] \qquad \text{VI.14}$$

de unde

$$\frac{p^2}{m_o^2 c^2} + 1 = \frac{1}{1-\beta^2}$$

sau

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_o^2 c^2}} \quad .$$

Dar $\frac{1}{m_o^2 c^2} \ll 1$ deci putem desvolta în serie :

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_o^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_o^4 c^4} + \ldots \qquad \text{VI.15}$$

Inlocuim această expresie în (VI.13) şi obţinem :

$$H = W_c + U(r) = U(r) + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_o} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_o^3 c^2} + \ldots \qquad \text{VI.16}$$

Al treilea termen din membrul doi şi următorii sînt mici şi pot fi consideraţi ca perturbaţii. In calculul ce urmează vom reţine doar termenii menţionaţi în (VI.16).

Ecuaţia de undă asociată hamiltonianului (VI.16) are forma :

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_o} + \hat{U}(r) - \frac{\hat{p}^4}{8m_o^3c^2}\right]\psi = W\psi \quad . \qquad \text{VI.17}$$

Se observă că dacă în această ecuaţie se neglijează termenul al treilea, se obţine ecuaţia lui Schrödinger nerelativistă

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_o} + \hat{U}(r)\,\psi^o = W_o\psi^o \quad . \qquad \text{VI.18}$$

Din ecuaţia (VI.18) rezultă :

$$\frac{1}{2m_o}\,\hat{p}^2\psi^o = \left[W_o - U(r)\right]\psi^o \quad .$$

Aplicăm încă odată operatorul şi obţinem :

$$\frac{1}{4m_o^2}\,\hat{p}^4\psi^o = \left[W_o - U(r)\right]^2\psi^o \quad .$$

Amplificăm primul membru cu $2m_oc^2$

$$\frac{2m_oc^2}{8m_o^3c^2}\,\hat{p}^4\psi^o = \left[W_o - U(r)\right]^2\psi^o$$

sau

$$\frac{p^4}{8m_o^3c^2}\psi^o = \frac{1}{2m_oc^2}\left[(W_o - U(r)\right]^2\psi^o \quad . \qquad \text{VI.19}$$

Admitem că funcţiile proprii şi valorile proprii ale ecuaţiei relativiste (VI.17) diferă puţin de cele ale ecuaţiei nerelativiste (VI.18). In această aproximaţie introducem relaţia (VI.19) în relaţia (VI.17) şi scriind explicit operatorul, se obţine următoarea ecuaţie :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_o}\Delta\psi + \left[(U - W) - \frac{1}{2m_oc^2}(U - W)^2\right]\psi = 0 \quad . \qquad \text{VI.20}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuaţii în cazul cînd $U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}$, se trece în coordonate sferice şi se ia o soluţie de forma

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,.\,Y(\theta,\varphi) \quad . \qquad \text{VI.21}$$

Cu această soluţie variabilele se separă şi se obţin două ecuaţii diferenţiale; una conţine variabila r iar cealaltă variabilele θ şi φ. Energia pe care o căutăm se obţine prin rezolvarea ecuaţiei radiale care, în acest caz, are următoarea formă :

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{W^2}{\hbar^2c^2} + \frac{2m_oW}{\hbar^2} + \frac{2m_oZe^2}{\hbar^2 4\pi\varepsilon_o}\left(1 + \frac{W}{m_oc^2}\right)\frac{1}{r} + \frac{\alpha^2Z^2 - \ell(\ell+1)}{r^2}\right] R = 0 \qquad \text{VI.22}$$

unde $\alpha = \frac{e^2}{2hc\varepsilon_o}$ este o constantă adimensională, constanta de structură fină, care este egală cu $\frac{1}{137,036}$.

Soluţia ecuaţiei VI.22 se alege sub forma unei serii de puteri şi se înlocuieşte în ecuaţie. Punînd condiţia ca aceasta să fie identic satisfăcută, se obţine o relaţie de recurenţă între coeficienţi. Din această relaţie rezultă o condiţie pentru care seria infinită se transformă într-un polinom de grad n_r şi care ne dă următoarea expresie pentru energie [x]

$$E = m_oc^2\left\{1 + \frac{\alpha^2Z^4}{\left[n_r + \sqrt{(\ell+1/2)^2 - \alpha^2Z^2} - 1/2\right]^2}\right\}^{-1/2} - 1 \quad .$$

x E.Chpolski - Physique atomique, tome II, p.269

Dezvoltînd membrul al doilea în serie, se obţine :

$$W_n = -\frac{m_0 c^2}{2} \cdot \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4}\right)\right] + \ldots \qquad \text{VI.23}$$

unde $n = n_r + \ell + 1$. Pentru termenul spectral se găseşte :

$$T_{n,\ell} = -\frac{W_n}{h c} = \frac{R Z^2}{n^2} + \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n}\right) + \ldots \qquad \text{VI.24.}$$

Primul termen din această relaţie este termenul lui Balmer iar al doilea reprezintă corecţia relativistă (într-o aproximaţie pînă la α^4) :

$$\Delta T_{rel} = \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n}\right] \qquad \text{VI.24.}$$

6.2. Calculul corecţiei $\Delta T_{\ell,s}$

Corecţia determinată de interacţiunea spin-orbită o vom deduce din consideraţiile clasice.

Electronul se comportă ca un dipol magnetic în interacţiune cu cîmpul magnetic $\vec{B}_0$ condiţionat de mişcarea electronului pe orbită. El posedă o energie potenţială suplimentară de interacţiune magnetică :

$$W_{\ell,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 \qquad \text{VI.25}$$

Să găsim expresia ei funcţie de constantele atomice. Vom folosi un sistem de coordonate mobil, legat de electron. In acest sistem, centrul de greutate al electronului este în repaus iar nucleul se mişcă cu viteza $\vec{v}$, numeric egală cu viteza electronului dar îndreptată în sens opus (fig.VI.10).

Cîmpul magnetic determinat de nucleul în mişcare, în punctul în care se găseşte electronul, poate fi considerat ca fiind

cîmpul unui curent circular a cărui inducţie, conform legii lui Biot-Savart, este dată de relaţia :

$$\vec{B}_0 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{Z e \vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{Z e \vec{r} \times \vec{v}}{r^3} \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \qquad \text{VI.26}$$

Cum momentul cinetic al electronului are expresia $\vec{p}_\ell = m_0(\vec{r} \times \vec{v})$, inducţia $\vec{B}_0$ devine

$$\vec{B}_0 = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{Z e}{m_0 r^3} \cdot \vec{p}_\ell$$

Cu această expresie pentru inducţia $\vec{B}_0$, energia suplimentară a dipolului magnetic de moment $\vec{\mu}_s$ se va scrie sub forma :

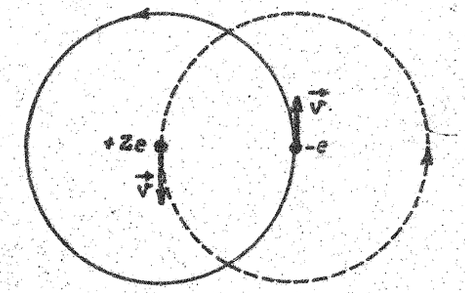


Fig.VI.10

$$W^x_{\ell,s} = -(\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0) =$$

$$= -\frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{Z e}{m_0 r^3}(\vec{p}_\ell, \vec{\mu}_s) \cdot \qquad \text{VI.27}$$

Dacă revenim la sistemul de coordonate în care electronul se mişcă iar nucleul este fix, sau mai precis, centrul de masă al întregului atom este în repaus, energia suplimentară este egală cu jumătate din cea calculată în sistemul de coordonate legat de electron

$$W_{\ell,s} = -\frac{Ze}{2 m_0 r^3}(\vec{\mu}_s, \vec{p}_\ell) \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \qquad \text{VI.28}$$

Această energie poate fi considerată ca o perturbaţie mică a energiei totale a electronului din atom şi în aceste condiţii, conform teoriei perturbaţiilor, energia suplimentară de interacţiune datorită acestei perturbaţii este :

$$\Delta W_{\ell,s} = \overline{W}_{\ell,s}$$

sau

$$\Delta W_{\ell,s} = -\frac{Ze}{2m} \cdot \left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) \cdot (\vec{\mu}_s \cdot \vec{p}_\ell) \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \qquad \text{VI.29}$$

Dar $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m}\vec{p}_s$, deci

$$\vec{\mu}_s \cdot \vec{p}_\ell = -\frac{e}{m}(\vec{p}_s, \vec{p}_\ell)$$

unde

$$\vec{p}_s \cdot \vec{p}_\ell = p_s \cdot p_\ell \cos(\vec{p}_\ell, \vec{p}_s) .$$

Media se ia în raport cu starea neperturbată, deci pentru a exprima această medie, vom folosi funcţiile proprii radiale :

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \int_0^\infty R^*_{n,\ell} \frac{1}{r^3} R_{n,\ell}\, r^3\, dr = \int_0^\infty R^2_{n,\ell}(r) \frac{1}{r^3} r^3 dr .$$

După efectuarea calculului, se obţine vàloarea :

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \cdot \frac{1}{a_0^3} \qquad \text{VI.30}$$

unde s-a notat cu a_0 raza primei orbite circulare a lui Bohr

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{m_0 e^2 \pi} .$$

Introducînd în formula energiei de interacţiune VI.29 expresiile obţinute pentru $\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right)$ şi $(\vec{\mu}_s \cdot \vec{p}_\ell)$, aceasta devine :

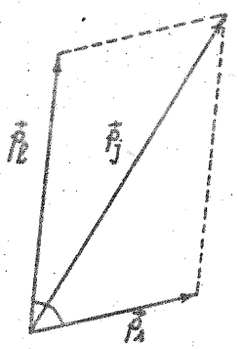
$$\Delta W_{\ell,s} = + \frac{R\, h\, \alpha^2 Z^4\, c}{n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)\, \hbar^2} \cdot p_\ell \cdot p_s \cdot \cos(\vec{p}_\ell, \vec{p}_s) \qquad \text{VI.31}$$

unde R este constanta lui Rydberg

$$R = \frac{m_0 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \quad \text{iar} \quad \alpha = \frac{e^2}{2 \varepsilon_0 h c}$$

este constanta de structură fină.

Tinînd seama de expresiile momentelor cinetice, din fig.VI.11 rezultă :



Pig.VI.11

$$\cos(\vec{p}_\ell, \vec{p}_s) = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)}\sqrt{s(s+1)}} .$$

Energia de interacţiune devine :

$$\Delta W_{\ell,s} = \frac{R\, h\, c \alpha^2 Z^4}{n^2 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \cdot \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2} \qquad \text{VI.32}$$

Corecţia termenului spectral determinată de interacţiunea spin - orbită va fi

$$\Delta T_{\ell,s} = -\frac{\Delta W_{\ell,s}}{h c} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \cdot \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2} . \qquad \text{VI.33}$$

In cazul cînd ne referim la atomul de hidrogen sau la atomi cu un singur electron de valenţă, $s = \frac{1}{2}$ iar $j = |\ell \pm \frac{1}{2}|$. Pentru valoarea $j = \ell + \frac{1}{2}$ se obţine

$$\Delta T^{(+)}_{\ell,s} = -\frac{R\alpha^2 Z^4}{2 n^3 (\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} . \qquad \text{VI.34}$$

Pentru a doua valoare, $j = \ell - \frac{1}{2}$, se obţine

$$\Delta T^{(-)}_{\ell,s} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{2 n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})} . \qquad \text{VI.35}$$

6.3. Corecţia totală de structură fină

Vom scrie corecţia totală a termenului spectral ţinînd seama şi de corecţia relativistă amintită mai sus (VI.24)

a) $j = \ell + \frac{1}{2}$

$$\Delta T^{(+)} = \Delta T_{rel} + \Delta T^{+}_{\ell,s} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{\ell+1} - \frac{3}{4n}\right]$$

sau, dacă revenim la j, deci $\ell = j - \frac{1}{2}$, obţinem

$$\Delta T^{(+)} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right].$$

b) $j = \ell - \frac{1}{2}$

$$\Delta T^{(-)} = \Delta T_{rel} + \Delta T^{-}_{\ell,s} = \frac{R\alpha Z^4}{n}\left[\frac{1}{\ell} - \frac{3}{4n}\right]$$

sau ţinînd seama de valoarea lui j, obţinem :

$$\Delta T^{(-)} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right].$$

Constatăm că pentru ambele valori ale lui j, obţinem aceeaşi formulă pentru corecţia de structură fină

$$\Delta T_{n,j} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]. \qquad \text{VI.36}$$

Corecţia $\Delta W_{n,j}$ pentru energia W_n este egală cu :

$$\Delta W_{n,j} = -hc\,\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]. \qquad \text{VI.37}$$

Să analizăm, succint, nivelele de energie posibile ale atomului de hidrogen pentru un n dat.

Nivelul $S(\ell = 0;\ j = s = 1/2)$ are o structură de singlet în timp ce nivelele $P(\ell = 1)$, $D(\ell = 2)$ etc, vor avea o structură de dublet ($j = \ell \pm 1/2$). Cu ajutorul spinului se defineşte multiplicitatea de spin a termenilor spectrali $\chi = 2s + 1$, care se specifică sub forma unui indice pus în partea stîngă, sus, a simbolului care dă tipul termenului spectral. De cele mai multe ori multiplicitatea este egală cu numărul de subnivele de structură fină. Dăm mai jos structura fină (descompunerea naturală) a nivelului caracterizat de numărul cuantic principal $n = 3$

$$s = 1/2 \begin{cases} \ell = 0 & 3^2S_{1/2} \\ \ell = 1 & 3^2P_{1/2},\ 3^2P_{3/2} \\ \ell = 2 & 3^2D_{3/2},\ 3^2D_{5/2} \end{cases}$$

Indicii din dreapta, jos, a termenilor spectrali reprezintă numărul cuantic intern.

Aparent, nivelul n=3 s-ar despica în cinci subnivele. Trebuie să precizăm însă că în cazul atomului de hidrogen unele subnivele de structură fină se suprapun, deoarece în acest caz subnivelele S, P, D etc, ale unui nivel n nu sînt separate (au aceeaşi energie); cu excepţia nivelului fundamental (n = 1), toate celelalte subnivele prezintă un anumit grad de degenerare. In cazul considerat se vor suprapune nivelele $^2S_{1/2}$ cu $^2P_{1/2}$ şi $^2P_{3/2}$ cu $^2D_{3/2}$. Rezultă că nivelul n = 3 se despică, practic, în trei subnivele. In cazul atomului de hidrogen şi ionilor hidrogenoizi.

scindarea de structură fină a unui nivel n are un număr de componente egal cu numărul valorilor distincte ale numărului cuantic j.

Diferenţa de energie între două nivele de structură fină, succesive, ($j + 1$ şi j) este :

$$\delta_{j+1,j} = \Delta W_{n,j+1} - \Delta W_{n,j} = \frac{R\alpha^2 Z^4 h c}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{3}{2}}\right]$$

sau

$$\delta_{j+1,j} = \frac{R\alpha^2 Z^4 h c}{n^3} \cdot \frac{1}{(j+\frac{1}{2})(j+\frac{3}{2})} \qquad \text{VI.38}$$

Pentru nivelul $n = 2$ al atomului de hidrogen rezultă o despicare de 0,365 cm^{-1}, o mărime foarte mică în comparaţie cu diferenţa de energie a două nivele cu n diferiţi. De exemplu, prima linie Balmer ($n = 2$, $n' = 3$) are $\lambda = 656{,}3$ nm sau $\tilde{\nu} = 15234$ cm^{-1}. Ţinînd seama de despicarea nivelului $n = 2$, rezultă că despicarea relativă a liniei este de aproximativ 1/40 000.

După cum rezultă din cele de mai sus, valoarea absolută a despicării descreşte cu creşterea lui n şi j şi creşte foarte repede cu numărul atomic.

Cunoscînd structura fină a nivelelor de energie, putem determina cu uşurinţă structura fină a liniilor spectrale emise la traziţia atomului între două nivele. Componentele posibile de structură fină sînt date de regulile de selecţie pentru numărul cuantic intern j şi pentru numărul cuantic secundar

$$\Delta\ell = \pm 1 \qquad ; \qquad \Delta j = 0, \pm 1$$

In fig.VI.12 dăm descompunerea naturală (structura fină) a primei linii din seria Lyman. Nivelul $n = 2$ fiind un dublet iar nivelul fundamental ($n = 1$) singlet, linia emisă va avea o structură

de dublet. Scindarea nivelului 2^2P, exprimată în număr de unde, este $\Delta\tilde{\nu} = 0{,}3645\ Z^4$ cm^{-1} iar diferenţa între lungimea de undă a celor două componente de structură fină este $\Delta\lambda = 0{,}0053$ Å. Rezultă că pentru observarea acestui dublet al hidrogenului sînt necesare aparate spectrale cu o putere de rezoluţie foarte mare.

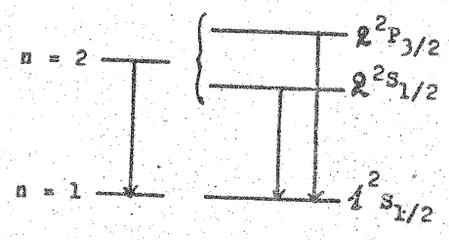


Fig.VI.12

Intensităţile acestor două componente sînt în raportul 1/2 , linia de lungime de undă mai mică fiind mai intensă. In tabelul VI.2 dăm mărimea despicării liniilor seriei Lyman pentru atomul de hidrogen şi cîţiva ioni hidrogenoizi.

Tabel VI.2

Z	Atomul sau ionul	(cm^{-1})
1	H I	0,3645
2	He II	5,84
3	Li III	29,6
4	Be IV	93,4

Liniile seriei Balmer au o structură mai complexă din cauză că ambele nivele între care are loc tranziţia sînt descompuse. In fig.VI.13.a prezentăm structura fină a primei linii din seria Balmer indicînd, alături, termenii spectrali care se suprapun. Celelalte linii ale seriei Balmer au aceeaşi structură. Şi în acest caz despicarea de structură fină este foarte mică şi se observă foarte greu. In fig.VI.13.b se reprezintă structura primei linii din seria Balmer, indicîndu-se intervalele între componente iar

prin lungimea segmentelor, intensităţile relative ale acestora.

Cercetările făcute în scopul de a verifica concordanţa datelor experimentale cu cele teoretice date de formula

$$W_{n,j} = -\frac{R\,h\,c\,Z^2}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

au arătat că nivelele de energie, care după această formulă

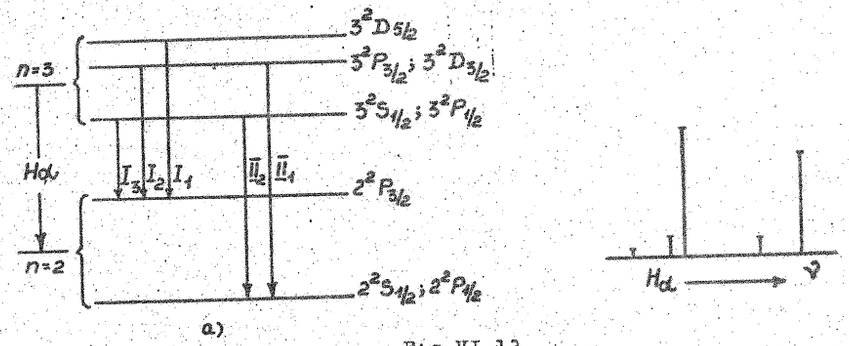


Fig.VI.13

(formula lui Dirac) se confundă, în realitate sînt totuşi separate. Acest lucru a putut fi pus în evidenţă cu aparate spectrale cu o putere de rezoluţie foarte mare sau cu metodele radioscopiei. Aceste neconcordanţe între teorie şi rezultatele experimentale au fost clarificate cu ajutorul electrodinamicii cuanticii moderne.

In cazul atomilor metalelor alcaline, corecţia de structură fină se calculează cu aceeaşi formulă ca la atomul de hidrogen dar în locul sarcinii nucleului se pune sarcina efectivă $Z^* = Z - \sigma_{n,\ell}$:

$$T_{n,j} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]. \qquad \text{VI.39}$$

Să găsim expresia despicării unui nivel caracterizat de un anumit număr cuantic secundar ℓ:

$$\delta_{\ell+\frac{1}{2},\ell-\frac{1}{2}} = W_{n,\ell+1/2} - W_{n,\ell-1/2} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3}\cdot\left[\frac{1}{\ell} - \frac{1}{\ell+1}\right]$$

sau

$$\delta_{\ell+1/2,\ell-1/2} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3}\cdot\frac{1}{\ell(\ell+1)}$$

După cum rezultă, mărimea despicării în cazul dubleţilor descreşte atît cu creşterea lui n cît şi cu creşterea lui ℓ. Această despicare creşte însă foarte repede cu creşterea lui Z. Cea mai mare despicare se obţine pentru nivelele P cele mai profunde.

După cum rezultă din relaţiile de mai sus, nivelele care corespund numărului cuantic $j = \ell + \frac{1}{2}$ trebuie să fie situate mai sus decît termenii $j = \ell - \frac{1}{2}$. Această ordine se observă, într-adevăr, în cazul tuturor dubleţilor termenilor P la alcaline pentru orice valoare a numărului cuantic principal n. Totuşi este frecvent cazul cînd, pentru alt tip de termeni, subnivelul $\ell - \frac{1}{2}$ este mai sus decît subnivelul $\ell + \frac{1}{2}$. Aceste inversiuni se datorează interacţiunii electronilor din atom, care nu este, în suficientă măsură, luată în considerare în teoriile în care această interacţiune este înlocuită prin acţiunea unui cîmp electric mediu.

Dacă se ţine seama de regula de selecţie, $\Delta j = 0, \pm 1$, putem explica structura (fină) de dubleţi a liniilor din spectrul emis de atomii metalelor alcaline. Pentru liniile din seria difuză şi fundamentală se obţin trei componente. Totuşi şi în aceste cazuri se obişnuieşte să se vorbească despre dubleţi, dar nu simpli, ci compuşi. Una din liniile dubletului este la rîndul ei dublet din cauză că şi nivelul superior este dublet, dar cu o despicare mai mică. Cele spuse mai sus sînt ilustrate în figurile IV.14 şi IV.15. Limita seriei principale este simplă, în timp ce la celelalte serii ea are o structură de dublet. Se observă de asemenea că

cele două serii secundare (difuză şi fină) au aceeaşi limită.

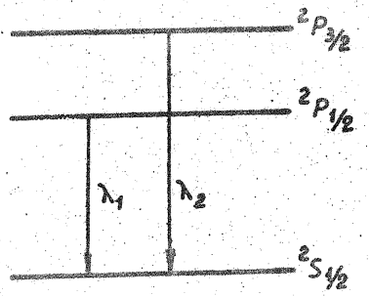


Fig.VI.14

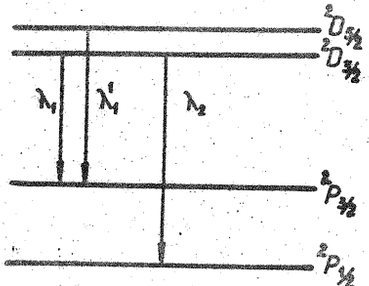


Fig.VI.15

Dăm mai jos (tabelul VI.3) despicarea de dubleţi pentru liniile de rezonanţă ale atomilor metalelor alcaline.

Tabelul VI.3

Elementul	Nr. cuantic n	Componentele dubletului $n^2S_{1/2} - n^2P_{1/2}$	$n^2S_{1/2} - n^2P_{3/2}$	Despicarea $n^2P_{3/2} - n^2P_{1/2}$	$\Delta\lambda$(nm)
$_3Li$	2	670,79 nm	670,78 nm	0,34 cm^{-1}	0,01
$_{11}Na$	3	589,59 nm	588,99 nm	17,20 cm^{-1}	0,59
$_{19}K$	4	769,90 nm	766,49 nm	57,72 cm^{-1}	3,40
$_{37}Rb$	5	794,76 nm	780,02 nm	237,60 cm^{-1}	14,73
$_{55}Cs$	6	894,35 nm	852,11 nm	554,1 cm^{-1}	42,24

In fig.VI.16 (numită diagramă Grotrian) prezentăm nivelele succesive de energie ale atomului de sodiu precum şi unele tranziţii radiative din cele patru serii. Lungimile de undă corespunzătoare primelor linii din seriile respective sînt date în tabelul VI.4. Componentele nivelelor duble P sînt reprezentate separat, în timp ce la nivelele D şi F ele au fost contopite din cauză că despicarea lor este foarte mică.

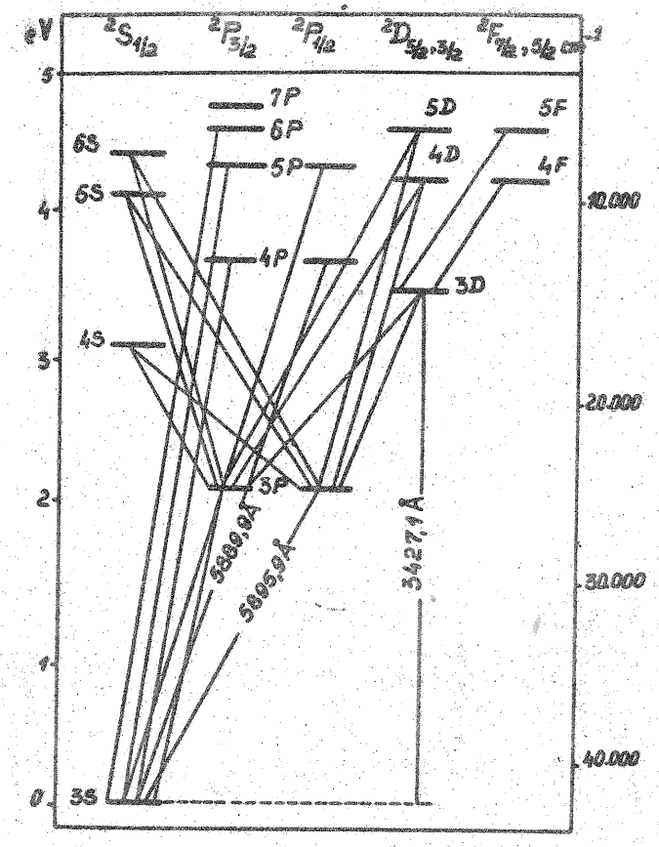


Fig.VI.16

Tabelul VI.4

Tranziţia	Lungimea de undă (nm)	Tranziţia	Lungimea de undă (nm)
$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$	589,00	$3^2P_{1/2} - 3^2D_{5/2,3/2}$	818,33
$3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$	589,59	$3^2P_{3/2} - 3^2D_{5/2,3/2}$	819,48
$3^2P_{3/2} - 4^2S_{1/2}$	1140,42	$3^2D_{5/2,3/2} - 4^2F_{7/2,5/2}$	1845,95
$3^2P_{1/2} - 4^2S_{1/2}$	1138,24		

C A P I T O L U L VII

PROBABILITATI DE TRANZITIE

1. Probabilităţile tranziţiilor spontane şi stimulate

Emisia radiaţiei poate fi spontană sau stimulată. Emisia spontană decurge în virtutea unor legi interne proprii sistemului atomic, în timp ce emisia forţată este un rezultat al acţiunii unei radiaţii exterioare. Absorbţia este totdeauna un proces stimulat.

Tranziţiile radiative dintre două nivele de energie date W_i şi W_k se caracterizează cu ajutorul probabilităţii de emisie spontană, a probabilităţii de emisie stimulată şi a probabilităţii de absorbţie. Probabilităţile tranziţiilor se pot defini dacă se consideră că procesele elementare de schimbare a energiei sistemelor atomice sînt instantanee şi că fiecare proces se poate produce în orice moment , independent de celelalte procese de acelaşi tip.

Să considerăm un sistem de atomi identici la echilibru termodinamic care pot emite şi absorbi fotoni de frecvenţă

$$\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h} .$$

Numărul de fotoni emişi spontan, în unitate de timp, $n_{ik}^{(sp)}$, este proporţional cu N_i - numărul de sisteme atomice care au energia W_i la timpul t:

$$n_{ik}^{(sp)} = A_{ik} \cdot N_i \qquad \text{VII.1}$$

Această relaţie este valabilă atît pentru o populaţie constantă a nivelului, cît şi pentru una care variază în timp. In ultimul caz $n_{ik}^{(sp)}$ este funcţie de timp. Coeficientul de proporţionalitate A_{ik} este egal cu numărul de fotoni, cu frecvenţa ν_{ik}, emişi spontan în unitatea de timp, care revin unui sistem atomic excitat cu energia W_i. El se numeşte coeficientul lui Einstein sau probabilitate de emisie spontană şi are dimensiunea T^{-1}.

Numărul de fotoni absorbiţi în unitate de timp $n_{ki}^{(abs)}$ va fi proporţional cu numărul N_k de sisteme atomice, avînd energia W_k şi cu densitatea spectrală de energie a radiaţiei excitatoare ρ_ν de frecvenţă dată :

$$n_{ki}^{(abs)} = B_{ki} \cdot N_k \cdot \rho_\nu \qquad \text{VII.2}$$

Coeficientul de proporţionalitate B_{ki}, egal cu numărul de fotoni cu frecvenţa ν_{ki} absorbiţi în unitatea de timp, care revin unui sistem atomic cu energia W_k şi unităţii de densitate spectrală, se numeşte coeficientul lui Einstein pentru absorbţie. Produsul $B_{ki} \cdot \rho_\nu$ este probabilitatea de absorbţie şi are, de asemenea, dimensiunea T^{-1}.

A.Einstein a arătat, încă în anul 1917, că concomitent cu procesul de emisie spontană, are loc un proces de emisie stimulată sub acţiunea radiaţiei excitatoare cu densitatea spectrală de energia ρ_ν. Numărul de fotoni $n_{ik}^{(st)}$ de frecvenţă ν_{ik} emişi în unitatea de timp este proporţional cu N_i şi ρ_ν. Deci

$$n_{ik}^{(st)} = B_{ik} N_i \rho_\nu \qquad \text{VII.3}$$

unde coeficientul de proporţionalitate B_{ik} se numeşte coeficientul lui Einstein pentru emisia stimulată, iar produsul $B_{ik} \cdot \rho_\nu$ este probabilitatea de emisie stimulată.

Vom arăta în cele ce urmează că coeficienţii B_{ki} şi B_{ik} sînt legaţi între ei, în anumite condiţii, prin relaţia :

$$g_k \cdot B_{ki} = g_i \cdot B_{ik}$$

unde g_k şi g_i sînt gradele de degenerescenţă (ponderile statistice) ale nivelor W_k şi W_i. Dacă nivelele sînt nedegenerate, atunci $g_i = g_k = 1$, deci $B_{ki} = B_{ik}$.

Să considerăm două nivele de energie între care au loc atît procese de absorbţie cît şi de emisie (fig.VII.1). Puterea radiaţiei emisă spontan şi respectiv stimulat, este

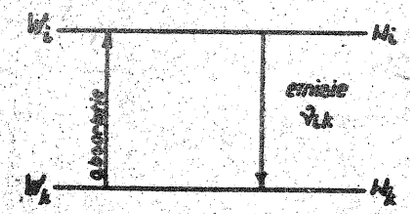


Fig.VII.1

$$\Phi_1 = N_i A_{ik} h \nu_{ik}$$

$$\Phi_2 = N_i B_{ik} \rho(\nu_{ik}) \cdot h\nu_{ik}$$

Puterea radiaţiei absorbită o scriem sub forma :

$$\Phi_3 = N_k B_{ki} \rho(\nu_{ik}) \cdot h\nu_{ik} .$$

Pentru procese staţionare trebuie să fie îndeplinită condiţia :

$$\Phi_3 = \Phi_1 + \Phi_2$$

sau

$$N_i \left[A_{ik} + B_{ik} \rho(\nu_{ik}) \right] = N_k B_{ki} \rho(\nu_{ik}) \qquad \text{VII.4}$$

Din această relaţie rezultă

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{B_{ki} \rho(\nu_{ik})}{A_{ik} + B_{ik} \rho(\nu_{ik})} \qquad \text{VII.5}$$

Dar conform legii de distribuţie a lui Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}} \qquad \text{VII.6}$$

Dacă $T \longrightarrow \infty$ atunci $\rho(\nu,T) \longrightarrow \infty$ şi din relaţiile VII.5 şi VII.6, obţinem :

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{B_{ki}}{B_{ik}}$$

şi

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k}$$

de unde

$$B_{ki} \cdot g_k = B_{ik} \cdot g_i \qquad \text{VII.7}$$

Dacă nivelele sînt nedegenerate ($g_k = g_i = 1$) rezultă $B_{ki} = B_{ik}$. Din relaţia VII.4 şi ţinînd seama de relaţia VII.7 se găseşte :

$$\rho(\nu,T) = \frac{A_{ik}}{B_{ik}} \cdot \frac{1}{\frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} - 1} \qquad \text{VII.8}$$

Dacă ţinem seama de formula lui Boltzmann VII.6, relaţia VII.8 devine :

$$\rho(\nu,T) = \frac{A_{ik}}{B_{ik}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad \text{VII.9}$$

Comparînd-o cu formula lui Planck pentru densitatea spectrală de energie a radiaţiei

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad \text{VII.10}$$

obţinem

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} .$$

Dacă folosim coeficientul lui Einstein pentru absorbţie (B_{ki}) obţinem relaţia

$$A_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ki} \qquad \text{VII.11}$$

Relaţiile VII.7 şi VII.11 au fost stabilite, pentru prima dată, de Einstein.

2. Timpul de viaţă al stărilor excitate

O caracteristică deosebit de importantă a stărilor excitate este timpul de viaţă. Acesta depinde de probabilităţile de emisie spontană. In cele ce urmează vom stabili legătura între timpul de viaţă al stărilor excitate şi probabilităţile respective.

Să notăm cu N_{io} numărul de sisteme atomice al unui nivel excitat W_i la momentul iniţial $t = 0$ şi să admitem că, ulterior, excitarea nu mai are loc. Numărul de atomi excitaţi descreşte în timp ca urmare a emisiei spontane a fotonilor. La un moment dat t numărul de atomi cu energia W_i este N_i. Numărul de atomi care trec din starea excitată W_i în starea W_k pe seama tranziţiilor spontane $W_i \longrightarrow W_k$, în intervalul de timp dt, va fi :

$$-(d N_i)_k = n_{ik}^{(sp)} \cdot dt = A_{ik} \cdot N_i \cdot dt .$$

(Am considerat micşorarea numărului de sisteme atomice excitate determinată doar de tranziţia $W_i \longrightarrow W_k$). Prin semnul "-" se

pune în evidenţă procesul de scădere al numărului de sisteme atomice.

Dacă considerăm tranziţiile de pe nivelul W_i pe toate nivelele posibile W_k, descreşterea totală a lui N_i în intervalul t şi t+dt este:

$$- d N_i = -\sum_k (d N_i)_k = \sum_k A_{ik} N_i \, dt \quad .$$

Notăm cu

$$A_i = \sum_k A_{ik} \qquad \text{VII.12}$$

probabilitatea totală a tranziţiilor spontane de pe nivelul W_i pe toate nivelele W_k şi obţinem ecuaţia

$$- d N_i = A_i N_i \, dt \quad .$$

Rezolvînd această ecuaţie obţinem legea de descreştere, în timp, a numărului de sisteme excitate

$$\ln N_i = - A_i t + C \qquad \text{VII.13}$$

unde C este o constantă de integrare.

Pentru $t = 0$, $N_i = N_{io}$ deci $C = \ln N_{io}$, de unde

$$N_i = N_{io} \cdot e^{- A_i t} \quad .$$

Rezultă că descreşterea numărului de sisteme atomice excitate se face după o lege exponenţială; sistemele atomice rămîn în stare excitată intervale de timp diferite. Se poate însă determina aşa numita durată medie de viaţă care caracterizează o stare excitată dată.

Considerăm că viaţa sistemelor atomice care au emis fotoni în intervalul de timp cuprins între t şi t + dt este t. Numărul acestor sisteme atomice fiind

$$- d N_i = A_i N_i \, dt = A_i N_{oi} e^{- A_i t} \, dt$$

timpul de viaţă mediu τ_i va fi

$$\tau_i = \int_0^\infty A_i t \cdot e^{- A_i t} \, dt = \frac{1}{A_i} \int_0^\infty A_i t \cdot e^{- A_i t} \, d(A_i t) \, . \qquad \text{VII.14}$$

Ţinînd seama de faptul că

$$\int_0^\infty x \, e^{-x} \, dx = 1$$

unde

$$x = A_i t$$

obţinem

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \qquad \text{VII.15}$$

sau

$$A_i = \sum A_{ik} = \frac{1}{\tau_i} \quad . \qquad \text{VII.15.a}$$

Rezultă că timpul de viaţă mediu este legat de probabilitatea totală a emisiei spontane de pe un nivel superior dat pe toate nivelele inferioare, deci este o caracteristică a acestui nivel şi nu a unei tranziţii date. In cazul cînd de pe nivelul W_i este posibilă o singură tranziţie (cazul tranziţiilor de rezonanţă), viaţa medie poate constitui o caracteristică a acestei tranziţii.

De obicei timpurile de viaţă ale stărilor electronice ale atomilor şi moleculelor, cu energii de excitare de ordinul cîtorva electronvolţi, sînt de ordinul a 10^{-8} s, de unde rezultă că $A_i \simeq 10^8 \ s^{-1}$. In cazul în care probabilităţile tuturor tranziţiilor spontane de pe nivelul excitat dat sînt foarte mici, vorbim de un nivel metastabil; sistemul atomic respectiv se poate afla într-o

astfel de stare un timp foarte lung. Stările metastabile joacă uneori un rol foarte important căci permit să se acumuleze sisteme atomice excitate. Există frecvențe cazuri cînd probabilitatea A_i este nulă. In acest caz tranzițiile sînt interzise și dacă nu intervin unele acțiuni exterioare, sistemul atomic poate rămîne în această stare un timp nelimitat ($\tau_i = \infty$).

3. Lărgimea naturală a nivelelor de energie și a liniilor spectrale

In capitolele precedente am considerat că liniile emise sînt infinit subțiri, adică radiația emisă este strict monocromatică

$$\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h} .$$

Aceasta presupune că și nivelele de energie W_i, W_k sînt strict determinate. In realitate, liniile spectrale au o anumită lărgime, deci trebuie să admitem că și nivelele de energie prezintă o împrăștiere față de o valoare medie. Să notăm cu δW semilărgimea unui nivel (abaterea față de valoarea medie). Semilărgimea liniei emise la tranziția între nivelele W_i și W_k va fi :

$$\delta W_{ik} = \delta W_i + \delta W_k \quad . \qquad \text{VII.16}$$

Lărgimea nivelelor și a liniilor pentru un ansamblu de sisteme atomice, în repaus, se numește lărgime naturală și este legată de probabilitatea de emisie spontană.

Ordinul de mărime al lărgimii naturale a nivelelor de energie se poate evalua pe baza relațiilor cuantice de nedeterminare. Dacă durata medie de existență a unui sistem este δt, imprecizia în determinarea energiei acestui sistem este δW cu condiția

$$\delta W \cdot \delta t \simeq \frac{h}{2\pi} \quad . \qquad \text{VII.17}$$

Mărimea δW este semilărgimea nivelului caracterizat de timpul de viață mediu $\tau = \delta t$. Dacă timpul de viață al nivelului este foarte mare ($\tau \longrightarrow \infty$), nivelul este infinit de îngust ($\delta W \longrightarrow 0$) acesta este cazul stărilor fundamentale ale atomilor pentru care timpul de viață medie este infinit. Nivelele excitate, cu un timp de viață medie relativ scurt, au o lărgime apreciabilă. Semilărgimea unui nivel se poate exprima și în unități de frecvență

$$\delta\nu_i = \frac{\delta W_i}{h} \simeq \frac{1}{2\pi\tau_i} \quad . \qquad \text{VII.18}$$

Rezultă că mărimea $\delta\nu$ nu depinde de ν . Semilărgimea unei linii, exprimată în unități de frecvență, se scrie sub forma :

$$\delta\nu_{ik} = \delta\nu_i + \delta\nu_k \simeq \frac{1}{2\pi}\left[\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}\right] \qquad \text{VII.19}$$

unde τ_i și τ_k sînt duratele de viață, medii, ale nivelelor W_i și W_k. Semilărgimea liniei se exprimă deci numai cu ajutorul timpilor de viață, medii. Dacă ținem seama că

$$\tau_i = \frac{1}{A_i}$$

A_i - fiind probabilitatea totală a tranzițiilor spontane de pe nivelul W_i pe toate nivelele inferioare, rezultă

$$\delta\nu_i \simeq \frac{1}{2\pi} A_i \qquad \text{VII.18.a}$$

iar semilărgimea liniei spectrale emise la tranziția de pe nivelul superior W_i pe nivelul inferior W_k se exprimă, în funcție de probabilitățile de tranziție, astfel :

$$\delta\nu_{ik} = \delta\nu_i + \delta\nu_k \simeq \frac{1}{2\pi}\left[A_i + A_k\right] \quad . \qquad \text{VII.19.a}$$

Dacă tranziţia are loc pe nivelul fundamental ($\gamma = \omega$, $A_k = 0$), lărgimea liniei coincide cu lărgimea nivelului superior de pe care se face tranziţia.

Experienţa arată deci că linia emisă la tranziţia între nivelele W_i şi W_k nu este perfect monocromatică ci conţine un anumit interval de lungimi de undă. Distribuţia intensităţii liniei funcţie de lungimea de undă este ilustrată în fig. VII.2. Intensitatea la nivelul PP' este $\frac{I_{max}}{2}$.

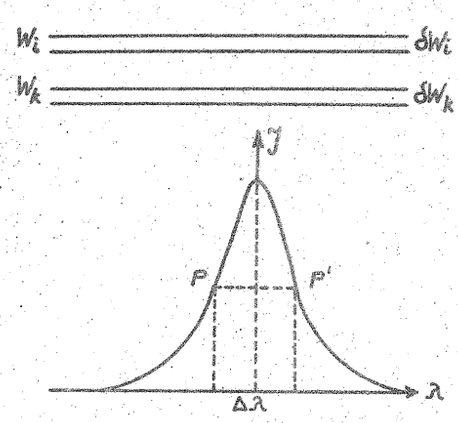


Fig.VII.2

In cele mai multe cazuri, lărgimea naturală a liniilor spectrale este foarte mică faţă de lărgimea reală, determinată de mai multe cauze : efectul Doppler-Fizeau, efectul şocurilor moleculare, lărgimea prin absorbţie, lărgimea determinată de efectul Stark etc.

4. Radiaţia de dipol

Probabilităţile de emisie şi de absorbţie pot fi exprimate cu ajutorul unei mărimi care caracterizează tranziţia între două nivele date şi care este determinată de proprietăţile celor două nivele. O asemenea mărime poate fi momentul electric sau momentul magnetic al tranziţiei.

Conform electrodinamicii clasice, emisia şi absorbţia sînt legate de variaţia, în timp, a acestor momente. După tipul momentului care variază, se obţin tipuri de radiaţie emisă sau absorbită. In cele ce urmează ne vom referi la radiaţia de dipol

electric legată de variaţia momentului de dipol al sistemului considerat.

Din punctul de vedere al electrodinamicii clasice, un sistem liber de sarcini electrice care se mişcă accelerat pierde în mod continuu energie deoarece emite continuu radiaţie. Dacă considerăm că sarcina $\pm e$ a dipolului efectuează oscilaţii armonice liniare cu amplitudinea a şi cu pulsaţia $\omega = 2\pi\nu$, în jurul poziţiei de echilibru r_o, puterea radiaţiei emise de oscilator este dată de relaţia

$$\phi = \frac{2}{3c^3}\left|\frac{d^2\vec{P}}{dt^2}\right|^2 = \frac{2e^2}{3c^2}\left|\frac{d^2\vec{q}}{dt^2}\right|^2 \qquad \text{VII.20}$$

unde

$$\vec{q} = \vec{r} - \vec{r}_o = \vec{a}\cos(\omega t + \varphi)$$

φ este faza iniţială iar $\vec{P}$ este partea variabilă a momentului de dipol

$$\vec{P} = \pm e\,\vec{q} \qquad \text{VII.21}$$

sau

$$\vec{P} = \vec{P}_o\cos(\omega t + \varphi) \ . \qquad \text{VII.21.a}$$

S-a notat cu $\vec{P}_o$ amplitudinea oscilaţiilor momentului de dipol.

Deoarece mişcarea se consideră ca fiind oscilator-armonică,

$$\frac{d^2\vec{q}}{dt^2} = -\omega^2\vec{q} \ .$$

Pentru puterea medie (în timp) emisă de oscilator, obţinem

$$\phi = \frac{e^2\omega^4}{3c^3}\left|\vec{a}\right|^2 \qquad \text{VII.22.a}$$

(s-a ţinut seama că $\cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2}$). Inlocuind $\vec{P}_o = \pm e \vec{a}$ rezultă

$$\phi = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 \left| P_o \right|^2 \quad . \qquad \text{VII.22}$$

Această expresie este valabilă şi pentru un sistem oarecare de sarcini care oscilează cu frecvenţa ν, caracterizat prin momentul de dipol

$$\vec{P} = \sum_i e_i (\vec{r_i} - \vec{r_{io}})$$

unde $\vec{r_i}$ este raza vectoare a sarcinii e_i.
In cazul atomului

$$\vec{P} = - e \sum_i (\vec{r_i} - \vec{r_{io}})$$

$\vec{r_i}$ fiind raza vectoare a electronului faţă de nucleul considerat fix.

Dacă considerăm că emisia radiaţiei este un proces cuantic, atunci numărul de fotoni emişi în unitatea de timp, în cazul radiaţiei a cărei putere este (VII.22), va fi :

$$\frac{\phi}{h\nu} = \frac{16\pi^4}{3h c^3} \cdot \nu^3 \cdot \left| \vec{P}_o \right|^2 \quad . \qquad \text{VII.23}$$

In mecanica cuantică a lui Schrödinger, momentul de dipol mediu, pentru o anumită stare staţionară n, este dat de relaţia :

$$\vec{P}_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \, P_n \, \psi_n^x \, d\,V \qquad \text{VII.24}$$

unde $P_n = eq$, q fiind mulţimea coordonatelor de care depind funcţiile de undă şi momentul de dipol, iar dV este elementul de

volum intraatomic. Cum funcţia de undă completă este

$$\psi(q,t) = \psi(q) \cdot e^{2\pi i \frac{W}{h} t} \qquad \text{VII.25}$$

rezultă că

$$\psi \psi^x = \psi \psi^x \quad .$$

Deci momentul dipolar mediu este independent de timp. De aici rezultă că din punct de vedere al mecanicii cuantice, atît timp cît atomul se găseşte într-o stare staţionară, nu emite şi nici nu absoarbe energie radiantă.

P.Dirac a arătat că emisia luminii de către un atom este condiţionată de existenţa unui moment de dipol tranzitoriu care se calculează după formula

$$\vec{P}_{ik}(q,t) = e \int \psi_i^x \, \vec{q} \, \psi_k \, dV \quad . \qquad \text{VII.26}$$

Inlocuind expresiile funcţiilor de undă, obţinem :

$$\vec{P}_{ik}(q,t) = \exp. \frac{2\pi i (W_i - W_k)}{h} \cdot t \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \, \vec{P}(q) \, \psi_k \, dV \qquad \text{VII.27}$$

W_i şi W_k reprezentînd cele două nivele între care are loc tranziţia. Se observă că momentul de dipol tranzitoriu depinde de timp iar derivata acestui moment în raport cu timpul se anulează.
Frecvenţa radiaţiei emise este

$$\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h} \quad .$$

Momentul de dipol al tranziţiei poate fi exprimat şi prin formula

$$P_{ik}(q,t) = e^{2\pi i \nu_{ik} t} \cdot e\, q_{ik} = e^{2\pi i \nu_{ik} t} \cdot P_{ik}(q) \qquad \text{VII.28}$$

unde

$$q_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \, q \, \psi_k \, dV \qquad \text{VII.29}$$

şi care reprezintă raportul dintre amplitudinea oscilaţiilor momentului de dipol al tranziţiei şi sarcina electronului.

Ţinînd seama de cele discutate mai sus, numărul de fotoni de frecvenţă ν_{ik} emişi în unitatea de timp la tranziţia unui sistem atomic de pe nivelul W_i pe nivelul W_k, este dat de relaţia

$$\frac{\phi_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3\,h\,c^3}\nu^3 \left|\vec{P}_{ik}\right|^2 \qquad \text{VII.30}$$

unde ϕ_{ik} este puterea radiaţiei emisă sub formă de fotoni de frecvenţă $\nu = \nu_{ik}$. Momentul de dipol $\vec{P}_{ik}$ caracterizează tranziţia respectivă şi depinde de proprietăţile nivelelor W_i şi W_k.

Dar în paragrafele precedente s-a arătat că numărul fotonilor de frecvenţă ν_{ik} emişi în unitatea de timp şi care revin unei particule excitate, reprezintă probabilitatea A_{ik} a tranziţiei spontane de pe nivelul W_i pe nivelul W_k. Deci putem scrie relaţia :

$$A_{ik} = \frac{\phi_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3\,h\,c^3}\nu^3 \left|\vec{P}_{ik}\right|^2 . \qquad \text{VII.31}$$

care determină probabilitatea tranziţiilor spontane. Ea se mai poate scrie şi sub forma (ţinînd seama de VII.28)

$$A_{ik} = \frac{64\pi^4 e^2}{3\,h\,c^3}\nu^3 \left|\vec{q}_{ik}\right|^2 \qquad \text{VII.32}$$

5. Reguli de selecţie

Am văzut că probabilitatea ca să se producă tranziţia spontană a unui atom între două stări de energie ($W_i \to W_k$) este dată de relaţia VII.31, unde $\nu = \nu_{ik}$. O tranziţie cuantică va fi deci posibilă dacă probabilitatea acesteia este diferită de zero. Stabilirea tranziţiilor cuantice posibile duce la stabilirea unor reguli de selecţie precum şi a unor reguli de polarizare a radiaţiei.

In cazul cînd atomul emite sau absoarbe radiaţie, măcar una din componentele mărimii $\vec{q}_{ik}$ trebuie să difere de zero. Dacă toate componentele dipolului tranzitoriu sînt nule, tranziţia cu emisie de radiaţie nu are loc; se spune că este interzisă şi din calculul componentelor mărimii $\vec{q}_{ik}$ rezultă regulile de selecţie.

Dacă una din componentele mărimii q_{ik} este egală cu zero, înseamnă că la tranziţia $W_i \to W_k$ (emisie) lipsesc oscilaţiile în direcţia coordonatei respective (este vorba de oscilaţiile vectorului electric al undei luminoase). De aici rezultă regulile de polarizare a radiaţiei.

Folosind rezultatele obţinute în cazul modelului cuantic al atomului de hidrogen, să găsim unele reguli de selecţie pe care le-am folosit în capitolele precedente. Ne propunem să stabilim regulile de selecţie pentru numerele cuantice l şi m şi de aceea putem folosi doar funcţiile sferice

$$Y(\theta,\varphi) = \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\theta)$$

pentru care se obţine expresia

$$\Phi(\varphi)\Theta(\theta) = C \cdot e^{im\varphi} \cdot \sin^{|m|}\theta \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \; . \qquad \text{VII.33}$$

Notăm cu ℓ şi m numerele cuantice care caracterizează starea W_i iar cu ℓ' şi m' pe cele care caracterizează starea W_k. In acest caz ansamblul de coordonate q din relaţia VII.29 se reduce la coordonatele y, x, z sau r, Θ, φ. Vom folosi în cele ce urmează r, Θ. φ, iar componentele mărimii $\vec{q}_{ik}$ le vom nota cu x_{ik}, y_{ik}, z_{ik}.

Ţinînd seama de VII.33 şi VII.29 şi folosind ecuaţiile lui Euler

$$\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \; ; \qquad \cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \; ;$$

$$\sin\Theta = \frac{e^{i\Theta} - e^{-i\Theta}}{2i}$$

obţinem pentru cele trei componente, expresiile

$$x_{ik} = \frac{r_o}{2}\int_o^{2\pi}\left[e^{i(m'-m+1)\varphi} + e^{i(m'-m-1)\varphi}\right]d\varphi \int_o^{\pi}\sin^2\Theta . P_\ell^{|m|} P_{\ell'}^{|m'|} d\Theta$$

$$y_{ik} = \frac{r_o}{2i}\int_o^{2\pi}\left[e^{i(m'-m+1)\varphi} - e^{i(m'-m-1)\varphi}\right]d\varphi \int_o^{\pi} P_\ell^{|m|} P_{\ell'}^{|m'|} \sin^2 d\Theta$$

$$z_{ik} = r_o\int_o^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \int_o^{\pi} P_\ell^{|m|} P_{\ell'}^{|m'|} \cos\Theta \sin\Theta \, d\Theta \; .$$

Din expresia componentei z_{ik} rezultă că integrala

$$\int_o^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi$$

este diferită de zero numai pentru $m' = m$. Se obţine deci o primă regulă de selecţie

$$\Delta m = 0 \; .$$

Din expresiile componentelor x_{ik} şi y_{ik} rezultă că integralele

$$\int_o^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\varphi} d\varphi \qquad \text{şi} \qquad \int_o^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\varphi} d\varphi$$

sînt diferite de zero numai dacă

$$m' = m + 1 \quad \text{şi} \quad m' = m - 1$$

sau

$$\Delta m = \pm 1 \; .$$

Se obţine deci regula de selecţie completă pentru numărul cuantic magnetic m

$$\Delta m = 0 \pm 1 \; . \qquad \text{VII.34}$$

Pentru a găsi regula de selecţie pentru numărul cuantic ℓ, să folosim componenta z_{ik} şi să punem (cum a rezultat de mai sus) $m' = m$. Se obţine

$$z_{ik} = 2\pi r_o \int_o^{\pi} \cos\Theta \cdot P_\ell^{|m|}(\cos\Theta) . P_{\ell'}^{|m'|}(\cos\Theta) \sin\Theta \, d\Theta$$

sau folosind notaţia $x = \cos\Theta$, componenta z_{ik} se scrie sub forma

$$z_{ik} = 2\pi r_o \int_{-1}^{+1} x \, P_\ell^{|m|}(x) . P_{\ell'}^{|m'|}(x) \, dx \; .$$

In teoria funcţiilor sferice se arată că

$$x\,P_{\ell}^{|m|}(x) = \frac{\ell+m}{2\ell+1}\cdot P_{\ell-1}^{|m|} + \frac{\ell-m+1}{2\ell+1}\cdot P_{\ell+1}^{|m|} \quad .$$

Dacă înlocuim în expresia componentei z_{ik} şi ţinem seama de ortogonalitatea funcţiilor lui Legendre $P_{\ell}^{|m|}$, rezultă că această componentă este diferită de zero numai în condiţiile $\ell' = \ell \pm 1$. Rezultă deci regula de selecţie pentru numărul cuantic secundar (azimutal)

$$\Delta\ell = \pm 1 \quad . \qquad \text{VII.35}$$

Dacă luăm în considerare şi funcţia radială, atunci cele trei componente x_{ik}, y_{ik}, z_{ik}, vor conţine şi integrala

$$\int R_{n'\ell'}(r)\cdot R_{n\ell}(r)\, r^2\, dr \quad .$$

Calculul arată că aceste integrale sînt diferite de zero pentru orice valori ale diferenţei $n' - n = \Delta n$ dacă este respectată regula de selecţie $\Delta\ell = \pm 1$. Rezultă că pentru numărul cuantic principal nu există regulă de selecţie. In cazul tranziţiilor el poate varia cu orice număr întreg.

La stabilirea tranziţiilor permise trebuie să se ţină seama şi de modul în care variază numărul cuantic intern j. Analiza spectrelor arată că sînt posibile numai acele tranziţii între două nivele de energie, pentru care este respectată regula de selecţie

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad \text{VII.36}$$

fiind interzise tranziţiile între două nivele caracterizate prin numărul $j = 0$.

Numărul cuantic de spin s se supune regulii de selecţie

$$\Delta s = 0 \quad . \qquad \text{VII.37}$$

In cazul sistemelor atomice la care întîlnim termeni spectrali de diferite multiplicităţi, regula VII.37 interzice combinaţiile de termeni care aparţin unor sisteme de multiplicitate diferită ; sînt interzise, de exemplu, tranziţiile între stări de singlet (S=0) şi stări de triplet (S = 1).

Experienţa arată că aşa numitele "tranziţii interzise" nu sînt absolut interzise. In marea lor majoritate sînt caracterizate printr-o probabilitate foarte mică. Adesea se identifică în spectrele atomilor unele linii "interzise" însă cu o intensitate mai mică decît cea a liniilor permise. Apariţia acestor linii este determinată, printre altele, de faptul că în afară de emisia legată de variaţia momentului electric de dipol este posibilă şi emisia radiaţiei legată de variaţia unui moment electric de un ordin mai mare şi în primul rînd, a momentului de cuadrupol precum şi variaţia momentului magnetic de dipol al atomului.

6. Noţiuni privind intensitatea liniilor spectrale

Puterea radiaţiei emisă în unitate de volum este proporţională cu populaţia n_i a nivelului iniţial şi cu probabilitatea de tranziţie spontană

$$\varphi_{ik}^{(sp)} = n_i \cdot A_{ik} \cdot h\nu_{ik} \quad . \qquad \text{VII.38}$$

Prin populaţia unui nivel W_i înţelegem numărul n_i de sisteme atomice din unitatea de volum, care au energia W_i. Populareа nivelelor şi aspectul spectrelor depind în mare măsură de faptul dacă există sau nu un echilibru termodinamic. Pentru o substanţă care se află în stare de echilibru termodinamic, distribuţia sistemelor atomice pe nivele este descrisă de legea lui Maxwell-Boltzmann.

Pentru un anumit nivel W_i această lege se poate scrie sub forma

$$n_i = g_i\, n_o\, A\, e^{-\frac{W_i}{kT}} \qquad \text{VII.39}$$

unde n_o este numărul total de sisteme atomice din unitatea de volum, g_i este ponderea statistică a nivelului W_i pentru măsura căreia se ia gradul de degenerarea a nivelului respectiv iar A este un factor care depinde doar de temperatura T, acelaşi pentru toate nivelele. Această lege determină populaţia absolută a nivelului W_i în cazul existenţei echilibrului termodinamic şi împreună cu VII.38 va defini intensitatea absolută în spectrul de emisie termică.

In spectroscopie, o importanţă deosebită o au intensităţile relative care, de obicei, se măsoară experimental. Intensitatea relativă a două linii emise la tranziţiile $W_i \longrightarrow W_k$ şi $W_j \longrightarrow W_\ell$ a unui sistem atomic va fi :

$$\frac{I_{ik}}{I_{j\ell}} = \frac{\Phi^{(sp)}_{ik}}{\Phi^{(sp)}_{j\ell}} = \frac{n_i\, A_{ik}\, h\nu_{ik}}{n_j\, A_{j\ell}\, h\nu_{j\ell}} \qquad \text{VII.40}$$

Dar raportul populaţiilor nivelelor W_i şi W_j este, în conformitate cu VII.39

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \cdot e^{-\frac{W_i - W_j}{kT}} \qquad \text{VII.41}$$

deci raportul intensităţilor devine

$$\frac{I_{ik}}{I_j} = \frac{A_{ik} \cdot \nu_{ik}\, g_i}{A_j \cdot \nu_{j\ell}\, g_j} \cdot e^{-\frac{W_i - W_j}{kT}} \qquad \text{VII.42}$$

Rezultă că acest raport variază cu temperatura cu atît mai mult cu cît diferenţa de energie pentru nivelele superioare ($\Delta W = W_i - W_j$) este mai mare. Dacă tranziţia se face de pe acelaşi nivel superior pe două nivele inferioare ($W_i = W_j$), raportul intensităţilor celor două linii emise nu depinde de temperatură. Dacă tranziţiile au loc de pe nivele superioare apropiate ($W \ll kT$), raportul intensităţilor depinde, în foarte mică măsură, de temperatură.

In cele ce urmează ne vom referi la intensităţile relative ale multipleţilor de structură fină. Considerăm mai întîi cazul a trei nivele energetice (fig.VII.3), două din ele fiind nivele de structură fină (sînt caracterizate de acelaş n - număr cuantic principal şi ℓ - număr cuantic secundar). In acest caz raportul intensităţilor celor două linii emise este

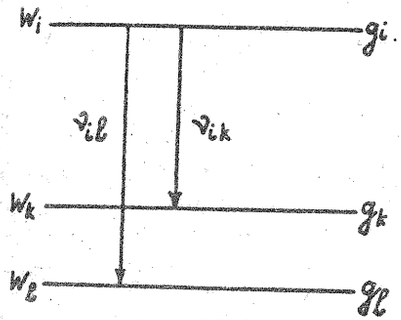


Fig.VII.3

$$\frac{I_{ik}}{I_{i\ell}} = \frac{A_{ik} \cdot \nu_{ik}}{A_{i\ell} \cdot \nu_{i\ell}} .$$

Ţinînd seama de relaţiile VII.7 şi VII.11, raportul intensităţilor devine

$$\frac{I_{ik}}{I_{i\ell}} = \frac{B_{ki} \cdot g_k \cdot \nu^4_{ik}}{B\ell_i \cdot g_\ell \cdot \nu^4_{i\ell}} .$$

Dacă cele două nivele inferioare reprezintă componentele unui multiplet de structură fină (diferă numai numărul cuantic j) frecvenţele ν_{ik} şi $\nu_{i\ell}$ sînt foarte apropiate între ele şi în plus $B_{ki} \simeq B\ell_i$. Rezultă că, cu o oarecare aproximaţie, este valabilă relaţia :

$$\frac{I_{ik}}{I_{il}} = \frac{g_k}{g_l} \qquad \text{VII.43}$$

deci în cazul cînd componentele unui multiplet îngust apar în urma tranziţiei de pe acelaşi nivel superior, raportul intensităţilor este egal cu raportul dintre ponderile statistice ale nivelelor inferioare. Această relaţie este verificată de experienţă în mod satisfăcător.

Să considerăm acum cazul cînd nivelul superior este un dublet de structură fină (fig.VII.4). Raportul intensităţilor este

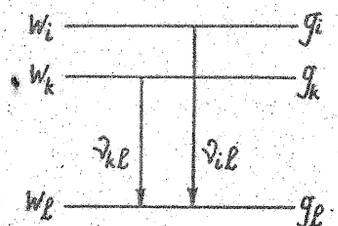


Fig.VII.4

$$\frac{I_{il}}{I_{kl}} = \frac{A_{il} \cdot \vartheta_{il} \cdot g_i}{A_{kl} \cdot \vartheta_{kl} \cdot g_k} \cdot e^{-\frac{W_i - W_k}{kT}}$$

sau ţinînd seama de relaţiile VII.7 şi VII.11

$$\frac{I_{il}}{I_{kl}} = \frac{B_{il} \cdot \vartheta_{il}^4 \cdot g_i}{B_{kl} \cdot \vartheta_{kl}^4 \cdot g_k} \cdot e^{-\frac{W_i - W_k}{kT}} .$$

Ca şi în cazul precedent, dacă dubletul este îngust, raportul intensităţilor se poate scrie sub forma

$$\frac{I_{il}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_k} \qquad \text{VII.44}$$

deci raportul intensităţilor este egal cu raportul ponderilor statistice ale celor două subnivele de structură fină (nivele superioare).

In mod analog se poate arăta că dacă unul din nivele este un triplet de structură fină (fig.VII.5), raportul intensităţilor celor trei linii emise este egal cu raportul ponderilor statistice

ale componentelor tripletului

$$I_{ij}/I_{ik}/I_{il} = g_j/g_k/g_l \cdot \qquad \text{VII.45}$$

Să considerăm acum că ambele nivele (cel superior şi cel inferior) sînt multipleţi de structură fină. In acest caz se foloseşte o regulă stabilită empiric - regula sumelor intensităţilor. Pentru exemplificare vom considera cazul mai simplu cînd ambele nivele, între care au loc tranziţii, sînt dubleţii (fig.VII.6). Presupunem mai întîi că

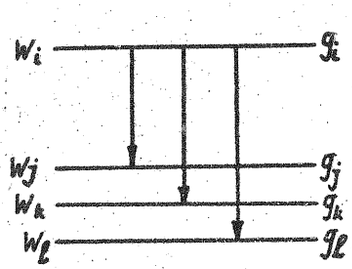


Fig.VII.5

cele două nivele superioare se suprapun. In acest caz, în baza celor discutate anterior, vom avea

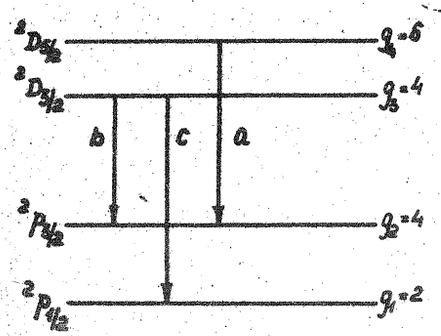


Fig.VII.6

$$\frac{I_a + I_b}{I_c} = \frac{g_2}{g_1} = 2 \cdot$$

Presupunem apoi că cele două nivele inferioare se suprapun şi vom avea

$$\frac{I_a}{I_b + I_c} = \frac{g_4}{g_3} = \frac{3}{2} \cdot$$

Din ultimele două relaţii se găsesc rapoartele $\frac{I_a}{I_b}$ şi $\frac{I_a}{I_c}$ iar cu acestea obţinem raportul intensităţilor celor trei linii.

$$I_a : I_b : I_c = 9 : 1 : 5$$

C A P I T O L U L VIII

ATOMII IN CIMPURI EXTERNE

1. Efectul Zeeman

1.a. Efectul Zeeman normal. Interpretare clasică

Dacă o sursă luminoasă care emite un spectru de linii este plasată într-un cîmp magnetic puternic, se observă o multiplicare a liniilor spectrale, fenomen descoperit în anul 1895 de către Zeeman şi denumit efect Zeeman. Experienţa este schiţată în fig. VIII.1.

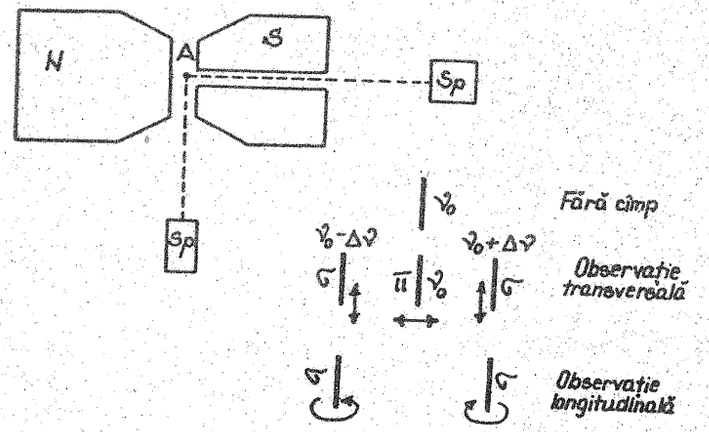


Fig.VIII.1

Sursa de lumină A(flacără de sodiu, arc de mercur, tub de descărcare umplut cu un anumit gaz etc.) este plasată între polii unui electromagnet, unul din cei doi poli fiind perforat

longitudinal. Radiaţia emisă se studiază cu un spectrograf (Sp) care are puteri de rezoluţie de ordinul de mărime 10^4-10^5.

Observaţia se poate face în lungul vectorului inducţie a cîmpului sau perpendicular pe el. Dacă observaţia se face în direcţia vectorului inducţie a cîmpului magnetic, în locul unei linii spectrale de frecvenţă ν_0 emisă în absenţa cîmpului, se înregistrează două linii cu frecvenţele $\nu_1 = \nu_0 + \Delta\nu$ şi $\nu_2 = \nu_0 - \Delta\nu$. Această descompunere se mai numeşte <u>efect Zeeman longitudinal</u>. Cele două linii de frecvenţă ν_1 şi ν_2 sînt polarizate circular şi în sensuri opuse (fig.VIII.1). Ele se notează cu σ.

Lărgimea dubletului este proporţională cu inducţia B care produce descompunerea. In cazul unei inducţii B, diferenţa $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ a numerelor de unde a celor două linii este aceeaşi pentru toate liniile simple ale tuturor elementelor. Cele două linii ale dubletului fiind foarte apropiate, nu pot fi observate decît cu aparate cu o putere de rezoluţie mare

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}} .$$

In cazul cînd observaţia se face perpendicular pe direcţia vectorului inducţie, apar trei linii; o linie de frecvenţă ν_0, polarizată liniar în direcţia inducţiei (componenta π) şi două linii cu frecvenţele menţionate mai sus, ν_1 şi ν_2, dar polarizate liniar după o direcţie perpendiculară pe direcţia inducţiei (componenta σ). Această descompunere se numeşte <u>efect Zeeman transversal</u>

Suma intensităţilor celor trei linii este egală cu intensitatea liniei emise în absenţa cîmpului. Componentele σ au intensităţi egale iar intensitatea componentei π este dublă faţă de cea a unei componente σ. Cele două linii ale efectului longitudinal au aceiaşi intensitatea ca liniile σ ale efectului transversal. Separarea componentelor este de două ori mai mică decît în cazul efectului longitudinal ceea ce impune, pentru observarea efectului transversal, o putere de rezoluţie R de două ori mai mare decît la observaţia longitudinală.

Despicarea liniilor spectrale analizată mai sus a primit denumirea de efect Zeeman normal. Acest fenomen a fost explicat cantitativ de Lorentz pe baza teoriei electronice clasice. In cazul teoriei clasice a lui Lorentz se consideră că vibraţia luminoasă emisă de un atom reproduce exact mişcarea electronului pe orbită. Deci schimbările care intervin în frecvenţa de mişcare a electronului pe orbită se vor transmite şi frecvenţei luminii emise.

Considerăm vectorul inducţie $(\vec{B})$ orientat după axa OZ. Sub influenţa cîmpului, orbitele electronice ale diferiţilor atomi din sursa luminoasă, care au diferite orientări, efectuează mişcări de precesie în jurul inducţiei (fig.VIII.2.a). Datorită transversalităţii undelor luminoase, la observaţia longitudinală (după axa OZ), lumina provine numai din componentele mişcării electronice situate în planul xoy, deci într-un plan perpendicular la direcţia vectorului inducţie.

In sursa luminoasă, orbitele electronice ale diverşilor atomi ai sursei au orientări haotice. Din această cauză putem considera că aproximativ jumătate din numărul atomilor sînt astfel orientaţi încît mişcarea electronică în lipsa cîmpului, într-un plan perpendicular pe $\vec{B}$, este caracterizată de viteza unghiulară

$+\vec{\omega}_0$ (fig.VIII.2.b) iar cealaltă jumătate $-\vec{\omega}_0$ (fig.VIII.2.c). Forţa centripetă care acţionează asupra electronului în mişcare va fi

$$F_{c_0} = m_0\omega_0^2 r = m_0\omega_0 v_0 \quad .$$

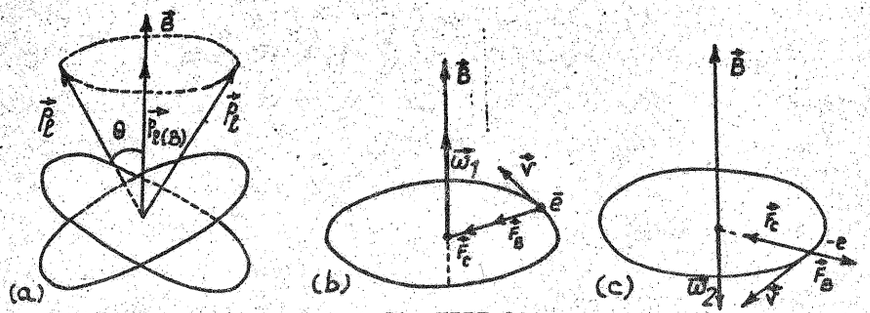


Fig.VIII.2

La aplicarea cîmpului magnetic se produce o variaţie a fluxului magnetic care străbate suprafaţa orbitei şi ca urmare apare un cîmp electric indus, tangent la traiectorie, care măreşte viteza electronului pe orbită. Asupra electronului acţionează însă forţa Lorentz ($\vec{F}_B$) care menţine raza constantă. Deci influenţa cîmpului magnetic se manifestă prin schimbarea vitezei unghiulare a electronului.

Forţa Lorentz cu care cîmpul acţionează asupra electronului în mişcare este

$$\vec{F}_B = -e\vec{v} \times \vec{B}$$

iar forţa totală care menţine electronul pe orbită în cele două cazuri amintite mai sus, devine :

$$\vec{F}_{C_1} = \vec{F}_{C_0} + \vec{F}_{B_1} = m_0 (\vec{\omega}_1 \times \vec{v}_1) \qquad \text{VIII.1}$$

$$\vec{F}_{C_2} = \vec{F}_{C_0} + \vec{F}_{B_2} = m_0 \left[-\vec{\omega}_2 \times (-\vec{v}_2)\right] \quad .$$

Mărimea acestor forţe este :

$$m_0\omega_1 v_1 = m_0\omega_0 v_0 + ev_1 B \qquad \text{VIII.1a}$$

şi

$$m_0\omega_2 v_2 = m_0\omega_0 v_0 - ev_2 B$$

unde

$$v_1 = \omega_1 r \; ; \quad v_2 = \omega_2 r \; ; \quad v_0 = \omega_0 r \; .$$

Rezultă

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{e}{m_0}\omega_1 B \quad \text{şi} \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{e}{m_0}\omega_2 B \qquad \text{VIII.2}$$

sau

$$\omega_1 - \omega_0 = \frac{eB}{m_0} \cdot \frac{\omega_1}{(\omega_1 + \omega_0)}$$

$$\omega_2 - \omega_0 = -\frac{eB}{m_0} \cdot \frac{\omega_2}{(\omega_2 + \omega_0)} \qquad \text{VIII.2a}$$

Dar între ω_0, ω_1 şi ω_2 este o diferenţă foarte mică, de aceea în relaţiile VIII.2a putem face aproximaţiile $\omega_1 + \omega_0 \simeq 2\omega_1$; $\omega_2 + \omega_0 \simeq 2\omega_2$ şi obţinem

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{eB}{4\pi m_0} \quad ; \quad \nu_2 = \nu_0 - \frac{eB}{4\pi m_0} \qquad \text{VIII.3}$$

Deci cele două linii deplasate faţă de linia emisă în absenţa cîmpului (ν_0) au frecvenţele

$$\nu_1 = \nu_0 + \Delta\nu \; ; \quad \nu_2 = \nu_0 - \Delta\nu$$

unde

$$\Delta\nu = \frac{eB}{4\pi m_0} \; .$$

1.b. Efectul Zeeman anomal. Interpretare cuantică

Experienţa arată că aşa numitul efect Zeeman normal se observă doar la liniile simple care corespund tranziţiilor între stări de singlet ale unui atom; pentru dubleţi şi în general pentru multipleţi, se obţine un număr mai mare de componente (efect Zeeman anomal). Intervalele dintre componente diferă de cea din teoria lui Lorentz . De altfel, efectul Zeeman anomal se manifestă în cea mai mare parte a tranziţiilor între stări atomice, sub acţiunea unui cîmp de inducţie mică.

Efectul Zeeman anomal nu poate fi explicat cu ajutorul teoriei clasice a lui Lorentz. Pentru aceasta trebuie să se folosească fie modelul vectorial al atomului, fie mecanica cuantică. In cele ce urmează vom explica efectul Zeeman anomal folosind modelul vectorial discutat în paragrafele precedente.

Energia de interacţiune a dipolului atomic cu cîmpul, depinde de orientarea momentului magnetic faţă de inducţia cîmpului. După cum se ştie, energia suplimentară a atomului în cîmpul de inducţie $\vec{B}$ este :

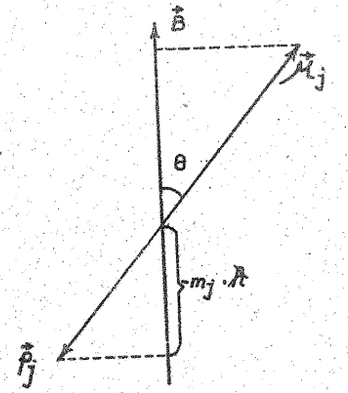


Fig.VIII.3

$$W_B = -(\vec{\mu}_j, \vec{B}) = -\mu_j B \cos\theta$$

unde θ este unghiul dintre inducţia $\vec{B}$ şi momentul magnetic $\vec{\mu}_j$ (fig.VIII.3) sau

$$W_B = \sqrt{j(j+1)} \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B \cdot \cos(\vec{p}_j, \vec{B}) .$$

Ţinînd seama că $\sqrt{j(j+1)}\cos(\vec{p}_j, \vec{B}) = m_j$, rezultă

$$W_B = m_j \cdot g_j \cdot \mu_B B \qquad \text{VIII.4}$$

unde $m_j = j, j-1, j-2 \ldots - j$.

Deci în prezenţa unui cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, un nivel de energie W_o caracterizat de numărul cuantic intern j (nivel de structură fină) se descompune în $2j + 1$ subnivele nedegenerate, avînd energia

$$W = W_o + W_B .$$

Aceste număr de subnivele reprezintă gradul de degenerescenţă a nivelului dat sau ponderea statistică.

Subnivelele unui nivel j sînt echidistante iar distanţa între două subnivele succesive ale aceluiaşi nivel depinde, pentru o inducţie a cîmpului dată, de valoarea factorului giromagnetic.

$$\Delta W = g_j \cdot \mu_B \cdot B .$$

Rezultă că ori de cîte ori se face o reprezentare grafică a unor nivele de energie, trebuie să se ţină seama de factorul giromagnetic.

Mărimea $\mu_B \cdot B$ reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea despicării nivelelor de energie ale atomilor în interacţiune cu cîmpul magnetic. Ea este, frecvent, denumită mărimea despicării normale şi cum se poate uşor vedea, dă valoarea despicării unui nivel dacă se ţine seama numai de momentul magnetic orbital ($g_\ell = 1$).

Ţinînd seama de despicarea nivelelor de energie în prezenţa unui cîmp magnetic de inducţie $\vec{B}$, să calculăm frecvenţa liniilor emise de un atom la tranziţia între nivelele W_2 şi W_1 care, în prezenţa cîmpului, prezintă următoarea despicare :

$$W_2 = W_{02} + m_{j_2} g_2 \mu_B B$$

$$W_1 = W_{01} + m_{j_1} g_1 \mu_B B .$$

Frecvenţa radiaţiei emise este :

$$h(\nu_0 + \Delta\nu) = W_{02} + m_{j_2} g_2 \mu_B B - (W_{01} + m_{j_1} g_1 \mu_B B) \cdot$$

Dar

$$W_{02} - W_{01} = h\nu_0$$

deci

$$\Delta\nu = \frac{\mu_B B}{h} (m_{j_2} g_2 - m_{j_1} g_1)$$

sau înlocuind expresia pentru magnetonul Bohr-Procopiu

$$\Delta\nu = \frac{eB}{4\pi m_0} (m_{j_2} g_2 - m_{j_1} g_1) \cdot \qquad \text{VIII.5}$$

Pentru a calcula valorile deplasării $\Delta\nu$ trebuie să ţinem seama că nu toate tranziţiile între cele $2j_2 + 1$ nivele superioare şi $2j_1 + 1$ nivele inferioare sînt posibile. La alegerea tranziţiilor posibile trebuie să ţinem seama de regula de selecţie pentru numărul cuantic m_j şi anume $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

In fig.VIII.4 şi fig.VIII.5 prezentăm descompunerea primei linii din seria principală a sodiului. Liniile obţinute pentru

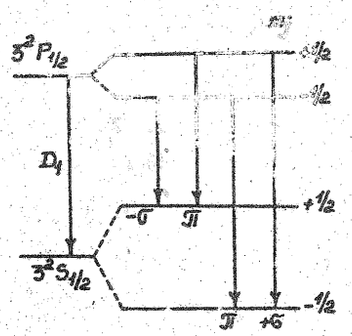


Fig.VIII.4

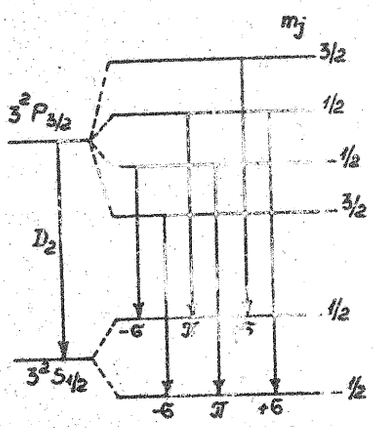


Fig.VIII.5

$\Delta m_j = 0$ sînt componente π iar cele obţinute pentru $\Delta m_j = \pm 1$ sînt componente σ. După cum se observă, una din componentele dubletului D se scindează, în cîmp magnetic, în patru componente iar cealaltă în şase.

Grupul de componente π şi cele două grupuri de componente σ diferă ca stare de polarizare. Componentele π corespund unor oscilaţii liniare ale dipolului radiant, paralele cu direcţia inducţiei cîmpului iar componentele σ corespund unor oscilaţii circulare ale dipolului radiant, într-un plan perpendicular pe direcţia inducţiei.

Dacă observaţia se face în direcţia inducţiei cîmpului, componentele π lipsesc şi apar doar componentele σ polarizate circular în sensuri opuse (efect Zeeman longitudinal). Dacă observaţia se face perpendicular pe inducţie, se observă atît componentele π cît şi componentele σ şi unele şi altele polarizate liniar, în plane perpendiculare între ele (efect Zeeman transversal).

Formula VIII.5 indică o dependenţă liniară a despicării Zeeman de inducţia magnetică $\vec{B}$. Acest lucru este ilustrat pe diagrama din fig.VIII.6, în care energiile subnivelelor sînt prezentate ca nişte funcţii de B, pentru valoarea $j = \frac{3}{2}$. Aceste diagrame sînt foarte comode în toate cazurile în care se studiază despicarea nivelelor de energie pentru diverse valori ale inducţiei magnetice şi în special în cazurile cînd există abateri de la o dependenţă liniară.

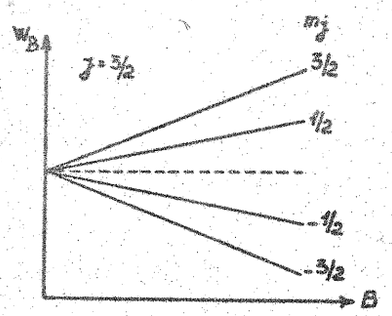


Fig.VIII.6

Dependenţa liniară a energiei de inducţia cîmpului în cazul despicării Zeeman este valabilă numai pentru un nivel de energie izolat W_i, suficient de depărtat de alte nivele W_j. Dacă considerăm că g_j este de ordinul unităţii, atunci înţelegem printr-un nivel îndepărtat, acel nivel pentru care este satisfăcută relaţia :

$$\mu_B \cdot B \ll W_i - W_j \cdot \qquad \text{VIII.6}$$

Cîmpul de inducţie $\vec{B}$ care satisface această relaţie este considerat cîmp slab, iar cîmpul pentru care este satisfăcută relaţia

$$\mu_B \, B \gg W_i - W_j \qquad \text{VIII.7}$$

este considerat cîmp intens.

Noţiunile de cîmp slab şi de cîmp intens sînt relative, deoarece ele depind de mărimea distanţelor dintre nivelele de energie vecine în lipsa cîmpului magnetic. Luînd ca măsură de scindare a unui termen sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, scindarea normală prin efect Zeeman :

$$\Delta\tilde{\nu}_0 = \frac{eB}{4\pi m_0 c} = 47 \cdot B \; m^{-1}$$

se observă că un cîmp cu o inducţie de 2 Tesla dă o despicare de ordinul a 100 m^{-1}. Comparînd această mărime cu scindarea naturală a termenului $^2P_{1/2}$ din seria principală a sodiului (1718 m^{-1}) şi cea a litiului (34 m^{-1}) se observă că o inducţie de 2 Tesla este mare în raport cu termenul considerat al litiului, în timp ce în raport cu termenul corespunzător al sodiului este încă mică.

Pentru efectul Zeeman complex este caracteristică o anumită distribuţie a intensităţilor relative ale componentelor σ şi $\overline{\pi}$.

Prezentăm mai jos (tabelul VIII.1) intensităţile relative ale componentelor în care se scindează linia emisă la tranziţia $J = \frac{3}{2} \longrightarrow J = \frac{1}{2}$ (valabil şi pentru una din componentele dubletu - lui sodiului prezentat în figura VIII.5). Analizînd tranziţiile din figura VIII.5 şi tabelul VIII.1, observăm că tabloul de despicare este simetric, atît în ceea ce priveşte aşezarea componentelor cît şi distribuţia intensităţilor.

Tabelul VIII.1

Tranziţia $J = \frac{3}{2} \longrightarrow J = \frac{1}{2}$			Intensitatea relativă
$m_j + 1$ ↓ m_j	$\frac{1}{2} \longrightarrow -\frac{1}{2}$	σ	$\frac{1}{2}$
	$\frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$	σ	$\frac{3}{2}$
m_j ↓ m_j	$\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$	$\overline{\pi}$	2
	$-\frac{1}{2} \longrightarrow -\frac{1}{2}$	$\overline{\pi}$	2
$m_j - 1$ ↓ m_j	$-\frac{3}{2} \longrightarrow -\frac{1}{2}$	$-\sigma$	$\frac{3}{2}$
	$-\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2}$	$-\sigma$	$\frac{1}{2}$

1.c. Efectul Zeeman în cîmp intens
(Efect Paschen - Back)

Dacă inducţia cîmpului magnetic se măreşte treptat, despicarea liniilor spectrale prin efectul Zeeman anomal creşte proporţional cu inducţia pînă cînd componentele de despicare a două linii vecine ale unui multiplet spectral dat încep să se suprapună. Aceasta corespunde trecerii de la cîmpul slab la un cîmp puternic. Dacă continuăm să creştem inducţia, tabloul despicării se schimbă mult; unele componente se contopesc, intensitatea unora se micşorează cu mărirea inducţiei cîmpului iar în final, în cazul unei inducţii suficient de mari, în locul multipletului cu scindare complexă, rămîn trei linii cu scindare normală $\Delta\nu_0 = \frac{eB}{4\pi m}$;

rămîne un triplet Zeeman normal. Fenomenul menţionat poartă denumirea de efect Paschen-Back şi a fost observat în anul 1912.

Din faptul că modificarea caracterului scindării are loc din momentul cînd scindarea magnetică devine comparabilă cu scindarea naturală, rezultă că efectul unui cîmp intens este mai mare decît efectul cîmpuluiintraatomic care determină scindarea naturală (de structură fină) a nivelelor şi a liniilor spectrale.

Comportarea atomului într-un cîmp magnetic intens este determinată de interacţiunea separată a dipolilor de momente $\vec{\mu}_\ell$ şi $\vec{\mu}_s$ cu cîmpul magnetic, iar interacţiunea mutuală a acestor dipoli trebuie interpretată ca o perturbare care, în cazul unor cîmpuri exterioare cu inducţia suficient de mare, se poate neglija. Cîmpul magnetic intens rupe deci cuplajul $(\vec{\ell},\vec{s})$ şi dipolii de momente $\vec{\mu}_\ell$ şi $\vec{\mu}_s$ efectuează, independent, o precesie în jurul direcţiei cîmpului magnetic, dînd proiecţiile cuantificate $m_\ell \mu_B$ şi $m_s \mu_B$ pe această direcţie (fig.VIII.7)

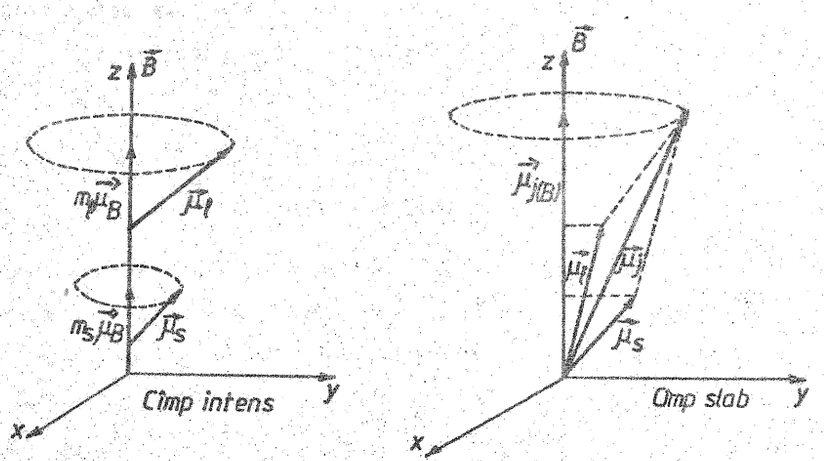


Fig.VIII.7

Deci, în cazul unui cîmp intens, energia de interacţiune a atomului cu cîmpul este

$$W_B = -\left[\vec{\mu}_\ell \cdot \vec{B} + \vec{\mu}_s \vec{B}\right]$$

$$W_B = -\mu_\ell \cdot B \cos(\vec{\mu}_\ell, \vec{B}) + \mu_s B \cos(\vec{\mu}_s, \vec{B}) .$$

Cum $\vec{\mu}_\ell$ este coliniar cu $\vec{p}_\ell$ şi $\vec{\mu}_s$ este coliniar cu $\vec{p}_s$:

$$W_B = \mu_\ell B \cos(\vec{p}_\ell, \vec{B}) + \mu_s B \cos(\vec{p}_s, \vec{B})$$

$$W_B = \mu_B B\left[\sqrt{\ell(\ell+1)}\cos(\vec{p}_\ell, \vec{B}) + 2\sqrt{s(s+1)}\cos(\vec{p}_s \vec{B})\right]$$

$$W_B = \mu_B B\left(m_\ell + 2 m_s\right) . \qquad \text{VIII.8}$$

Energia suplimentară datorită interacţiunii cîmpului cu dipolul orbital $\vec{\mu}_\ell$ este :

$$W_{B,\ell} = m_\ell \mu_B B \quad ; \quad m_\ell = \ell, \ell-1, \ldots, -\ell$$

iar energia suplimentară datorită interacţiunii cîmpului cu dipolul de moment de spin $\vec{\mu}_s$ este :

$$W_{B,s} = 2 m_s \mu_B B \quad ; \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \ (\text{cînd } s = \frac{1}{2}) .$$

Se observă că nivelele sînt echidistante, intervalul între două nivele vecine fiind : $\Delta W_{B,\ell} = \mu_B \cdot B$; $\Delta W_{B,s} = 2\mu_B B$.

Să considerăm tranziţia unui atom între nivelele de structură fină W_2 şi W_1 în prezenţa unui cîmp magnetic intens. Frecvenţa emisă va fi

$$\nu_0 + \Delta\nu = \frac{W_2 + W_{B,2} - (W_1 + W_{B,1})}{h} .$$

Dar

$$\frac{W_2 - W_1}{h} = \nu_0 \quad ; \quad \Delta\nu = \frac{eB}{4\pi m_0}(\Delta m_\ell + 2\Delta m_s) . \qquad \text{VIII.9}$$

Pentru numerele cuantice m_ℓ şi m_s, în cazul unei radiaţii de dipol |, sînt valabile regulile de selecţie

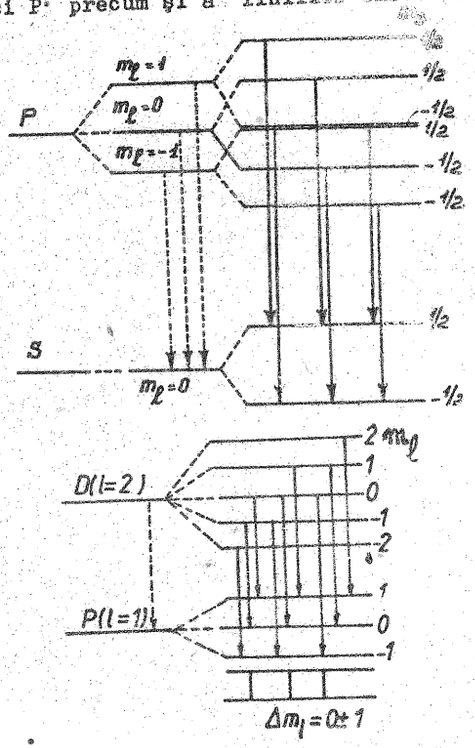
$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1 \quad \text{şi} \quad \Delta m_s = 0$$

Variaţia lui m_s este limitată de legea de conservare a spinului; tranziţiile sînt posibile între stări cu aceleaşi proiecţii ale spinului.

Pe baza acestor reguli de selecţie se obţine tripletul Zeeman normal cu componentele

$$\nu_1 = \nu_0 + \Delta\nu ; \qquad \nu_0 \qquad \nu_2 = \nu_0 - \Delta\nu .$$

In fig.VIII.8 prezentăm despicarea, în cîmp intens, a nivelelor S şi P precum şi a liniilor emise la tranziţia unui atom între aceste nivele. Datorită regulilor de selecţie precum şi faptului că separarea între două nivele consecutive oarecare este constantă, tranziţiile dau loc numai la trei linii. Aceeaşi scindare se obţine şi la tranziţia între alte tipuri de nivele (fig.VIII.8.b).



Dacă interacţiunea spin-orbită nu se poate neglija complet şi se ia în considerare ca o corecţie, atunci subnivelele cu diverse valori m_ℓ şi m_s nu sînt echidistante iar tabloul de despicare

corespunzător tranziţiilor între subnivelele a doi termeni, se va apropia doar de tripletul Zeeman, deosebindu-se de el prin existenţa unei structuri a unor componente din triplet.

2. Tranziţii de rezonanţă magnetică

Tranziţiile dintre subnivelele de despicare Zeeman sînt condiţionate de radiaţia magnetică de dipol. Frecvenţa acestor tranziţii se situează în domeniul de radiofrecvenţă. Caracteristic tranziţiilor însoţite de emisia radiaţiei în domeniul de radiofrecvenţă, este faptul că probabilităţile tranziţiilor spontane sînt foarte mici (neglijabile) şi ca urmare între aceste nivele pot avea loc doar tranziţii induse sau forţate. In cazul radiaţiei magnetice de dipol ca şi în cazul radiaţiei electrice de dipol, sînt posibile numai acele tranziţii pentru care variaţia numărului cuantic magnetic satisface regula de selecţie $|\Delta m| = 1$.

Rezultă că în cadrul unui grup de subnivele Zeeman ale aceluiaşi nivel j sînt permise numai tranziţiile între subnivelele vecine ale despicării Zeeman, cum rezultă şi din fig.VIII.9.

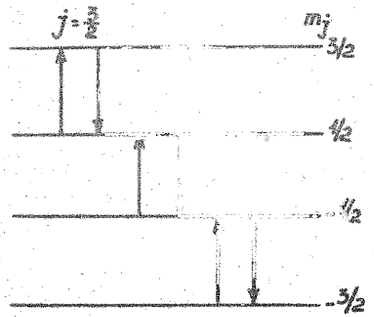


Fig.VIII.9

Deci tranziţiile induse între subnivelele Zeeman ale unui nivel de energie, au loc numai sub acţiunea unei radiaţii de frecvenţă egală cu frecvenţa corespunzătoare tranziţiilor permise. Acest fenomen poartă numele de <u>rezonanţă paramagnetică</u>.

După cum s-a mai spus, tranziţiilor pentru care $\Delta m = \pm 1$, le corespund oscilaţii într-un plan perpendicular pe direcţia cîmpului magnetic constant care determină despicarea Zeeman. Astfel de tranziţii, deci şi tranziţiile de rezonanţă

magnetică, pot fi provocate de un cîmp magnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul magnetic constant şi avînd frecvenţa

$$f = \frac{|W_m - W_{m+1}|}{h}$$

Deoarece în acest domeniu spectral emisia spontană este practic neglijabilă, mecanismul de rezonanţă are ca efect egalizarea populaţiilor celor două nivele între care are loc tranziţia, şi aceasta cu atît mai repede cu cît inducţia cîmpului de radiofrecvenţă, aplicat substanţei de studiat, este mai mare. Semnalul de rezonanţă, proporţional cu diferenţa de populaţie, tinde spre zero; spunem că s-a atins saturaţia. Dacă se întrerupe şi se reîncepe experienţa, se regăseşte mărimea semnalului iniţial. Există deci un mecanism în afara emisiei spontane, care restabileşte valorile iniţiale ale populaţiilor corespunzînd echilibrului termic. Aceste mecanisme neradiative sînt numite mecanisme de relaxare.

In faza gazoasă sau lichidă relaxarea este asigurată de şocurile între molecule; în faza solidă această relaxare este asigurată de interconexiunile cu diferitele grade de libertate ale reţelei (datorită efectelor termoelastice).

Cînd nivelele cuantice afectate de rezonanţă sînt nivele electronice, durata de relaxare are valori mici, de ordinul a $10^{-6} - 10^{-9}$ s la temperatură obişnuită şi creşte cînd scade temperatura. Dacă nivelele între care se face tranziţia sînt nucleare, atunci durata de relaxare la solide şi lichide poate fi, în unele cazuri, de ordinul secundelor pînă la mai multe minute.

Detecţia tranziţiei de radiofrecvenţă se realizează prin diverse metode : metoda calorimetrică, metode radioelectrice, metode cinetice, metode optice etc. Metodele radioelectrice care sînt cele mai sensibile, sînt bazate pe modificările ce le suferă

cîmpul electromagnetic în interacţiune cu substanţa ale cărei molecule, atomi etc. intră în rezonanţă. Celelalte metode sînt bazate pe modificările ce le suferă substanţa în interacţiune cu cîmpul electromagnetic.

Dintre metodele radioelectrice, cea mai uşor de realizat este metoda de rezonanţă prin absorbţie. Ea permite să se atingă o putere de rezoluţie mare şi o precizie considerabilă. Prin această metodă se studiază de obicei substanţa în stare solidă şi lichidă.

Rezonanţa paramagnetică electronică de spin se obţine la substanţe ale căror molecule au un electron cu spinul necompensat cum este cazul radicalilor liberi ce au o legătură nesatisfăcută. In acest caz particular, energia de interacţiune dintre dipolul cu moment de spin $\vec{\mu}_s$ şi cîmp va fi

$$W = -\left(\vec{\mu}_s \vec{B}\right) = - g_s \sqrt{s(s+1)}\,\mu_B B \cos\left(\vec{\mu}_s, \vec{B}\right)$$

sau încă

$$W = g_s \mu_B B m_s$$

unde $m = \pm \frac{1}{2}$. Există deci două nivele

$$W_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B B \qquad \left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right).$$

Orientările momentului în cîmp, corespunzătoare celor două stări de energie, sînt ilustrate în figura VIII.10.

Atomul va trece din starea W_1 în starea W_2 absorbind radiaţie cu energia

$$\Delta W = W_2 - W_1 = g_s \mu_B \cdot B$$

de la cîmpul de radiofrecvenţă .

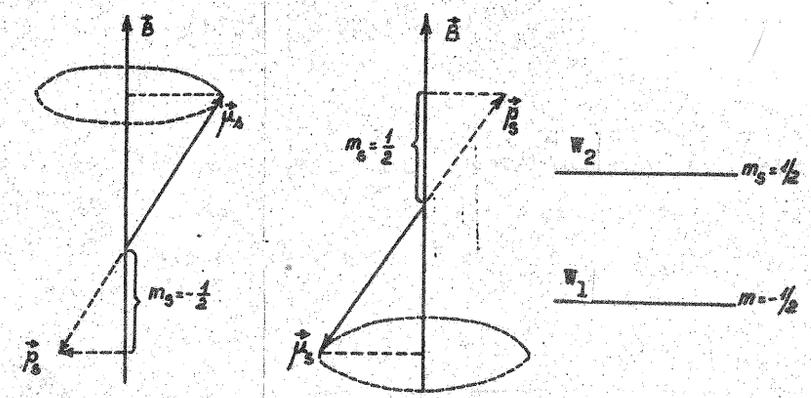


Fig.VIII.10

Notînd cu f frecvenţa cîmpului de radiofrecvenţă, se poate scrie :

$$hf = g_s \mu_B B \qquad \text{sau} \qquad f = g_s \frac{eB}{4\pi m_o} \qquad \text{VIII.10}$$

Se vede că frecvenţa tranziţiilor între două nivele Zeeman vecine din cadrul aceluiaşi nivel j , este egală cu frecvenţa de precesie a momentului magnetic în jurul cîmpului magnetic de inducţie $\vec{B}$,

$$\nu = \frac{eB}{4\pi m_o}\left(m_2 g_2 - m_1 g_1\right)$$

şi în condiţiile date $\left(m_2 = \frac{1}{2} ; m_1 = -\frac{1}{2} ; g_1 = g_2 = g_s\right)$

$$\nu = g_s \cdot \frac{eB}{4\pi m_o} .$$

In figura VIII.11 prezentăm un montaj de rezonanţă paramagnetică electronică de spin în care frecvenţa se menţine fixă şi pentru a realiza condiţia de rezonanţă, se variază cîmpul magnetic static.

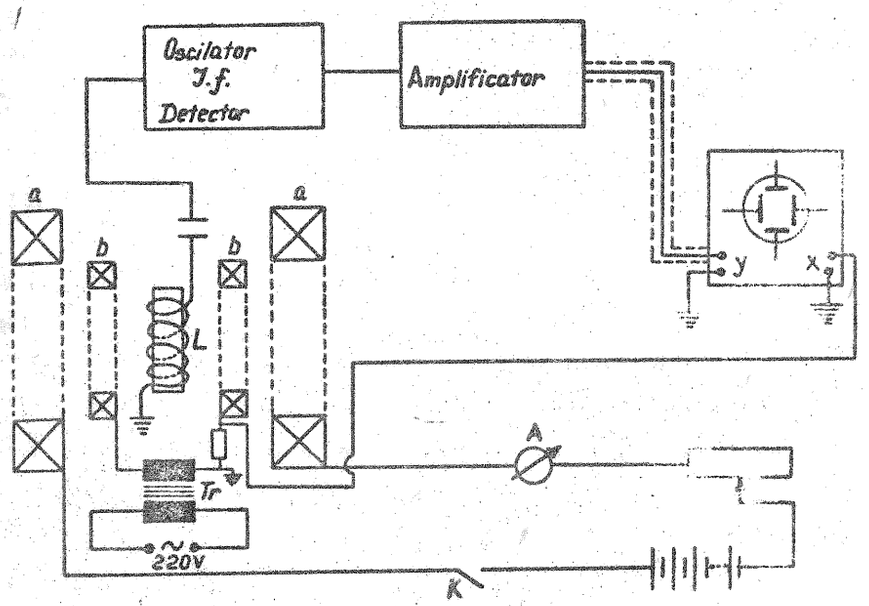


Fig.VIII.11

Proba de studiat este plasată în interiorul bobinei L care face parte dintr-un circuit oscilant serie al unui generator de înaltă frecvenţă. In interiorul bobinei L se obţine cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}_1$ de radiofrecvenţă, cu frecvenţa fixă (pentru DPPH - f≃25 MHz), dirijat după axa bobinei. Bobina L se aşează în centrul a două perechi de bobine Helmholtz coaxiale, avînd axa perpendiculară pe axa acestor bobine. Bobinele Helmholtz mai mari (a) produc cîmpul magnetic de inducţie $\vec{B}_o$, static, iar cu ajutorul perechii de bobine Helmholtz mai mici (b) se produce cîmpul alternativ modulator (de frecvenţă joasă) de inducţie $\Delta\vec{B}$.

Variind inducţia magnetică B pînă cînd frecvenţa Larmor este egală cu frecvenţa cîmpului din bobina oscilatorului, se produce o absorbţie de radiaţie pe seama cîmpului de radiofrecvenţă din bobina circuitului oscilant. Amplitudinea semnalului depinde de unghiul dintre direcţia inducţiei magnetice $\vec{B}_0$ şi axa bobinei L, fiind maximă cînd direcţia lui $\vec{B}_0$ este perpendiculară pe axa bobinei, deci pe inducţia $\vec{B}_1$. La rezonanţă este îndeplinită condiţia :

$$f = g_s \frac{eB_0}{4\pi m_0} \qquad \text{VIII.11}$$

deoarece substanţa de studiat este în starea $\ell = 0$ şi are un electron (cu spinul) necompensat. Măsurînd pe f şi B_0 (celelalte mărimi din relaţie sînt cunoscute) determinăm pe g_s.

Datorită cîmpului modulator, fenomenul de absorbţie se repetă de cîte ori acest cîmp trece prin zero. La o oscilaţie completă a cîmpului modulator apar două curbe de absorbţie (fig.VIII.12).

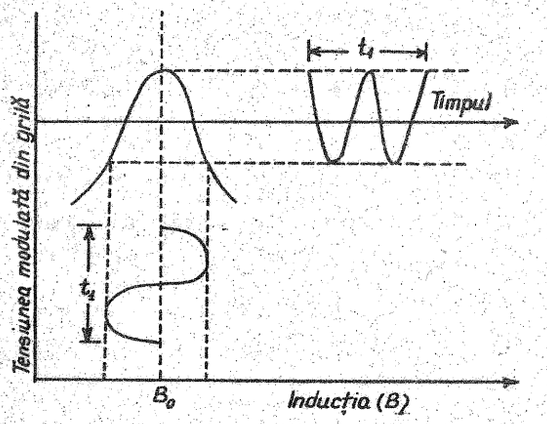


Fig.VIII.12

Înălţimea semnalului detectat depinde de numărul de spini care intră în rezonanţă şi de calităţile bobinei circuitului oscilant (de factorul de calitate). El este cu atît mai mare cu cît factorul de calitate este mai mare, factorul de umplere al

bobinei este aproape de unitate (volum substanţă/volum bobină) şi frecvenţa de rezonanţă este mai ridicată.

Lărgimea semnalului este determinată în primul rînd de lărgimea naturală a nivelelor de orientare magnetică a atomului. Intr-o stare staţionară dată, fiecare atom poate avea o energie diferită de energia cea mai probabilă şi abaterea δ_W asupra energiei este legată de durata τ de viaţă medie a atomului în această stare, prin relaţia

$$\delta_W = \frac{h}{2\pi\tau} .$$

Dar cum $\delta_W = h\delta\nu$ rezultă

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

iar lărgimea curbei de rezonanţă, în scara frecvenţelor, se exprimă prin dublul acestei expresii

$$2\delta\nu = \frac{1}{\pi\tau} .$$

La rezonanţă

$$\nu = g_s \frac{eB_0}{4\pi m_0} = \gamma_s \frac{B_0}{2\pi}$$

unde $\gamma_s = g_s \frac{e}{2m_0}$ este raportul giromagnetic (g_s este factorul giromagnetic) iar

$$\delta\nu = \frac{\gamma_s}{2\pi} \cdot \delta B_0 = \frac{1}{2\pi\tau} . \qquad \text{VIII.12}$$

Lărgimea liniei spectrale în scara inducţiei magnetice (fig.VIII.13) va fi

$$2\,\delta B_0 = \frac{2}{\gamma_s \tau} .$$

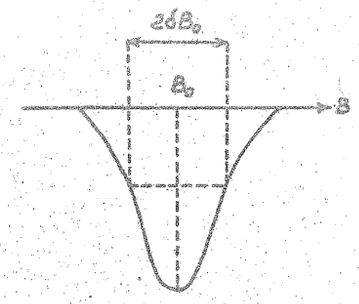


Fig.VIII.13

3. Efectul Stark

Ca şi cîmpul magnetic, cîmpul electric modifică mişcarea electronului în interiorul atomului, producînd modificări ale liniilor emise de acest atom. Din cauza greutăţilor experimentale care s-au întîmpinat, efectul cîmpului electric asupra luminii emise a fost pus în evidenţă abia în 1913, prin observaţii făcute asupra razelor pozitive, aproape concomitent de către Lo Surdo şi Stark. In timp ce Lo Surdo a făcut experienţe pur calitative, Stark a fost acela care a stabilit legile cantitative ale acestui efect, fapt pentru care este cunoscut sub numele de efect Stark.

In experienţele sale, Stark a studiat emisia luminii de către razele canal în afara spaţiului unde se produce descărcarea. Pentru experienţă se foloseşte un tub cu trei electrozi (fig. VIII.14) catodul C fiind prevăzut cu un orificiu circular prin care ionii pozitivi din spaţiul anod-catod trec în spatele catodului,

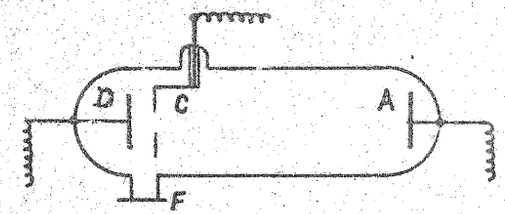


Fig.VIII.14

formînd razele canal. Ionii sînt supuşi unui cîmp electric cu intensitatea de ordinul zecilor de mii de volţi pe cm, în regiunea cuprinsă între catodul C şi un al treilea electrod D. Descărcarea între A şi C se produce cu ajutorul unei surse de înaltă tensiune (de ex. a bobinei de inducţie), presiunea fiind destul de scăzută. Distanţa între electrodul D şi catodul C este foarte mică (1-2 mm) aşa fel încît să nu se poată stabili şi aici regim de descărcare. In experienţe mai recente s-a reuşit să se ajungă la cîmpuri cu intensitatea de aproximativ un milion volţi/cm.

Observarea sau înregistrarea spectrului obţinut se face printr-o fereastră de cuarţ F, după o direcţie perpendiculară pe direcţia cîmpului electric creat între D şi C. Pentru a se putea face observaţii şi în lungul cîmpului, s-au folosit tuburi adecvate, luîndu-se precauţia ca observaţia longitudinală în raport cu cîmpul să rămînă transversală în raport cu direcţia de mişcare a razelor canal. In felul acesta descompunerile şi deplasările observate nu se pot pune pe seama efectului Doppler-Fizeau.

Primele cercetări ale lui Stark şi Lo Surdo au stabilit legile fenomenului prezentat de liniile seriei Balmer a hidrogenului. Ei constată că fiecare linie este descompusă de cîmp într-un anumit număr de componente dispuse simetric, deoparte şi de alta a poziţiei iniţiale a liniei respective. Numărul de componente creşte pe măsură ce avansăm în serie. Stark a obţinut, cu intensităţi ale cîmpului de 100 000 volţi/cm, 9 componente pentru prima linie (H_α), 13 pentru a doua (H_β), 27 pentru a treia (H_γ), 32 pentru a patra (H_δ).

O diferenţă importantă între efectul Zeeman şi efectul Stark este aceea că la efectul Zeeman numărul de componente este acelaşi pentru toate liniile unei serii.

Creşterea numărului de componente pentru liniile mai îndepărtate din serie are drept urmare o micşorare a intensităţii lor. Aceasta impune să se folosească la studiul efectului Stark spectrografe cu o mare luminozitate, utilizînd în acelaş timp durate de expunere de mai multe ore. Ca şi la efectul Zeeman, se observă componente π (vibraţii paralele cu intensitatea cîmpului) şi componente σ (vibraţii perpendiculare pe intensitate).

Componentele π şi σ obţinute la o observaţie transversală sînt polarizate rectiliniu. Observaţia longitudinală nu furnizează decît componente σ dar acestea nu sînt polarizate. Această diferenţă faţă de efectul Zeeman este determinată de faptul că simetria cîmpului electric nu este aceeaşi ca a cîmpului magnetic. Dacă cîmpul magnetic are simetria unei mişcări circulare, cîmpul electric are simetria unei mişcări rectilinii. Dacă cîmpul electric este dirijat, de exemplu, după ox, această axă este o axă de simetrie şi toate planele care trec prin ox sînt plane de simetrie. Rezultă că toate vibraţiile din planul yoz sînt efectuate în acelaş mod faţă de cîmp şi observaţia longitudinală după ox nu poate da decît vibraţii nepolarizate.

Să analizăm succint dependenţa despicării, prin efect Stark, de intensitatea cîmpului electric precum şi mărimea acestei despicări. Precizăm mai întîi că într-un cîmp electric neomogen despicarea unui nivel j prezintă un număr de componente diferit de numărul componentelor din cazul unui cîmp electric omogen. In cele ce urmează ne vom limita la cazul cîmpului electric omogen.

Energia suplimentară a unui sistem care are un moment de dipol $\vec{P}$, într-un cîmp electric de intensitate $\vec{E}$ este

$$W_p = - \vec{P} \cdot \vec{E} \qquad \text{VIII.}$$

Spre deosebire însă de momentul magnetic de dipol, momentul electric de dipol nu se cuantifică şi starea dată a sistemului atomic se caracterizează prin valoarea medie a acestui moment. Pentru sistemele atomice care au un centru de simetrie, valoarea medie a momentului de dipol în orice stare este zero. Astfel de sisteme sînt toţi atomii şi toate moleculele care au un centru de simetrie. Atomii deci nu au un moment de dipol permanent. Rezultă că energia suplimentară în cîmp electric se anulează. Pentru sistemele pentru care $P \neq 0$ se obţine o energie suplimentară, proporţională cu intensitatea cîmpului electric. Definim în acest caz de efectul Stark liniar.

Trebuie de avut în vedere însă faptul că orice sistem de sarcini electrice situat în cîmp electric are şi un moment de dipol indus (condiţionat de polarizarea electrică a sistemului). Momentul de dipol indus este proporţional cu intensitatea cîmpului

$$\vec{P}_{ind} = \alpha \vec{E} \qquad \text{VIII.14}$$

unde am notat cu α polarizabilitatea. Energia suplimentară rezultă

$$- W_p = \int_0^E \vec{E}\, d\vec{P}_{ind} = \alpha \int_0^E \vec{E}\, d\vec{E}$$

sau

$$W_p = - \frac{1}{2} \alpha E^2 . \qquad \text{VIII.15}$$

Deci energia suplimentară este proporţională cu pătratul intensităţii cîmpului.

Explicaţia efectului Stark a liniilor din seria Balmer dată în 1916 de Schwartzschild şi Epstein, a fost unul dintre primele succese ale teoriei cuantice. Clasic, efectul Stark nu se poate explica. In teoria elaborată, ei au folosit modelului lui Bohr

şi au găsit rezultate analoage cu cele obţinute ulterior prin folosirea ecuaţiei lui Schrödinger.

Rezolvarea rigurosă a problemei unui atom în interacţiune cu un cîmp electric extern este posibilă numai în cazul atomului de hidrogen şi al ionilor hidrogenoizi.

Teoria despicării nivelelor de energie şi a liniilor spectrale prin efect Stark în cîmpuri intense (de ordinul zecilor de mii de V/cm) se poate construi dacă se neglijează interacţiunea spin-orbită faţă de energia suplimentară a atomului în cîmp electric; cu alte cuvinte, dacă nu se ţine seama de structura fină a nivelelor de energie cu o valoare dată a lui n.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI FIZICĂ

Să scriem ecuaţia lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen plasat într-un cîmp electric orientat după axa oz. In aceste condiţii trebuie să ţinem seama atît de energia potenţială a atomului $(-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})$ cît şi de energia de interacţiune cu cîmpul electric $-edE$ în care E este intensitatea cîmpului electric iar ed este momentul de dipol indus în atom.

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - edE\right)\psi = 0 \quad . \qquad \text{VIII.16}$$

Fiind vorba de un cîmp cu simetrie axială, vom folosi pentru rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger, coordonatele parabolice ξ, η, φ legate de coordonatele sferice prin relaţiile

$$\begin{aligned} \xi &= r(1 + \cos\theta) \\ \eta &= r(1 - \cos\theta) \qquad \text{VIII.17} \\ \varphi &= \varphi \end{aligned}$$

Drept axă preferenţială s-a luat axa z.

Rezolvarea ecuaţiei ne conduce la expresia energiei şi a funcţiei de undă care caracterizează starea atomului de hidrogen

în prezenţa cîmpului electric.

Folosind metoda perturbaţiilor se obţine, pentru energia atomului, o serie de puteri de forma

$$W = W_0 + AE + BE^2 + CE^3 + \ldots \qquad \text{VIII.18,a}$$

unde W_0 este energia atomului în absenţa cîmpului. Se observă că în prima aproximaţie energia variază liniar cu cîmpul. Dacă ne oprim la prima aproximaţie, energia va fi

$$W = W_0 + AE \qquad \text{VIII.19,a}$$

unde coeficientul termenului liniar A, este diferit de zero.

Ţinînd seama de expresia lui W_0 şi A, obţinem pentru energia unui nivel n, expresia

$$W = -\frac{Rhcz^2}{n^2} + \frac{3h^2\varepsilon_0 E}{2\pi m_0 eZ}(n_\xi - n_\eta)n \qquad \text{VIII.19}$$

unde n_ξ şi n_η sînt aşa numitele numere cuantice parabolice iar n este numărul cuantic principal. Ele sînt legate de numărul cuantic magnetic m_ℓ prin relaţia

$$n_\xi + n_\eta + |m_\ell| + 1 = n \qquad \text{VIII.20}$$

Numerele n_ξ n_η şi $|m_\ell|$ sînt numere întregi şi pot avea valorile

$$\begin{aligned} n_\xi &= 0, 1, 2, \ldots n-1 \\ n_\eta &= 0, 1, 2, \ldots n-1 \\ |m_\ell| &= 0, 1, 2, \ldots n-1 \end{aligned}$$

Dependenţa liniară a mărimii scindării prin efect Stark de n_ξ şi n_η precum şi faptul că aceste două numere pot căpăta aceleaşi valori, determină caracterul simetric al scindării.

In tabelul VIII. 2 dăm scindarea cîtorva termeni ai atomului de hidrogen într-un cîmp electric.

Tabelul VIII.2

n	n_ξ	n_η	$\lvert m_\ell \rvert$	$(n_\xi - n_\eta)n$	n	n_ξ	n_η	$\lvert m_\ell \rvert$	$(n_\xi - n_\eta)n$
1	0	0	0	0	3	2	0	0	6
2	1	0	0	2	3	1	0	1	3
2	0	0	1	0	3	0	0	2	0
2	0	1	0	-2	3	1	1	0	0
					3	0	1	1	-3
					3	0	2	0	-6

Deci termenul $n = 1$ nu se scindează, $n = 2$ se scindează în 3 componente, $n = 3$ în 6, etc.

Tabloul de despicare a liniilor spectrale se determină, ca şi în cazul efectului Zeeman, cu ajutorul despicării nivelelor între care are loc tranziţia şi cu ajutorul regulilor de selecţie

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

Pentru $\Delta m_\ell = 0$ se obţin componente π cărora le corespunde un anumit moment de dipol al tranziţiei, paralel cu cîmpul, iar pentru $\Delta m = \pm 1$ se obţin componentele σ cărora le corespunde un moment de dipol al tranziţiei, perpendicular pe cîmp.

In cazul observaţiei transversale, polarizarea componentelor este aceeaşi ca şi în cazul efectului Zeeman, iar în cazul cînd se face observaţia longitudinal, cînd există numai componente σ, polarizarea nu are loc (din cauza independenţei energiei faţă de semnul lui m_ℓ).

Cum atît n_ξ cît şi n_η pot lua valorile $0, 1, \ldots, n-1$, rezultă imediat că diferenţa $n_\xi - n_\eta$ va lua toate

valorile cuprinse între $(n-1) - 0$ şi $0 - (n-1)$, deci în total $2(n-1) + 1$ valori sau $2n - 1$ valori.

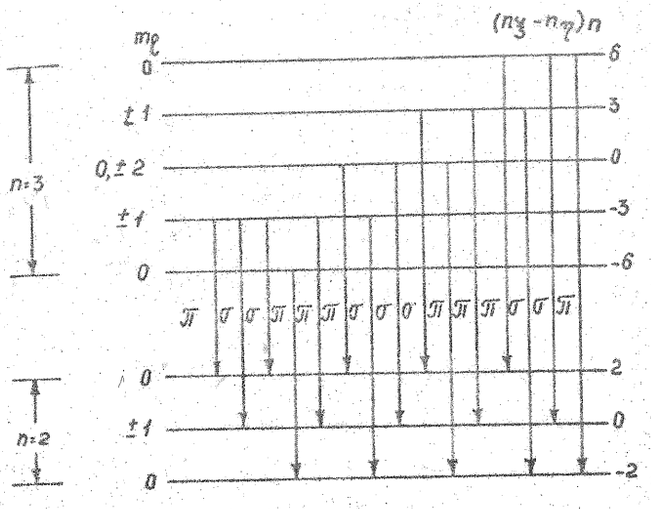


Fig.VIII.15

Dacă considerăm tranziţia între două nivele n şi n' cu (2n - 1) respectiv (2n' -1) componente, se vor obţine $(2n-1)(2n'-1)$ componente pentru linia spectrală emisă.

Dacă ne referim, de exemplu, la prima linie din seria Balmer a hidrogenului ($n = 2$; $n' = 3$) rezultă că aceasta trebuie să aibă 15 componente, cum rezultă şi din figura VIII.15

Tabloul de despicare al liniilor spectrale este simetric atît în ceea ce priveşte dispunerea componentelor, cît şi în ceea ce priveşte distribuţia intensităţilor.

In cîmpuri foarte intense se observă abateri ale despicării faţă de liniaritate. Aceste abateri sînt condiţionate de următorii termeni ai dezvoltării menţionată mai sus şi în primul rînd de termenul pătratic BE^2 care se resimte mult în cazul unor intensităţi ale cîmpului $\vec{E}$ care depăşesc 10^5 V/cm.

Spre deosebire de termenul liniar, termenul pătratic dă un tablou de despicare asimetric (efect Stark de ordin II).

C A P I T O L U L IX

ATOMI CU MAI MULTI ELECTRONI

In cele ce urmează vom analiza succint structura învelişului electronic al atomilor cu mai mulţi electroni precum şi stările electronice ale acestora.

1. Pături electronice ale atomilor. Tabelul periodic al elementelor

Numeroase fapte experimentale arată că doar o parte din electronii atomului au un rol predominant în proprietăţile chimice precum şi în unele proprietăţi fizice. In primul rînd constatăm că atomi cu un număr foarte diferit de electroni au proprietăţi asemănătoare ; $_3Li$, $_{11}Na$, $_{15}K$ etc.sau $_9F$, $_{17}Cl$, $_{35}Br$ etc. constituie exemple în sensul celor menţionate mai sus.

In al doilea rînd, dacă analizăm o serie de compuşi ai elementelor cum ar fi NaCl, KCl, NaI, HCl,etc constatăm că atomi cu un număr mare de electroni (Na, K,etc) realizează o singură legătură chimică (sînt monovalenţi) ca şi hidrogenul care are un singur electron. Aceasta este o dovadă că la elementele din prima grupă (alcalinele) participă la formarea legăturilor chimice doar un singur electron. Exemple asemănătoare se pot da şi pentru alte grupe de atomi ; $_4Be$, $_{12}Mg$, $_{20}Ca$ şi celelalte elemente din grupa a doua (alcalino-pămîntoase) sînt bivalente deci din totalul de

electroni ai unui atom doar doi participă la formarea compuşilor chimici.

Gazele $_2He$, $_{10}Ne$, $_{18}Ar$, etc., plasate în tabelul periodic înaintea elementelor alcaline, sînt foarte stabile şi nu formează compuşi. Se poate face deci o legătură între cei Z electroni ai unui gaz inert, înveliş electronic foarte stabil şi cei Z-1 electroni ai metalelor alcaline care nu participă la formarea legăturii chimice. Din toate acestea trebuie să tragem concluzia că învelişul electronic al atomului are o structură stratificată.

Acest fapt este confirmat şi de studiul spectrelor röntgen de care ne vom ocupa în capitolele următoare. Experimental s-a stabilit că spectrul X caracteristic al unui element este acelaşi fie că elementul care îl emite este pur, fie că se află într-o combinaţie oarecare. Cum radiaţia X caracteristică este emisă ca urmare a ionizării atomului în păturile profunde, acest fapt precum şi uniformitatea spectrelor X emise de diferiţi atomi, sub aspectul structurii, reflectă o uniformitate a părţii interioare a învelişului electronic.

Aspecte importante care vizează anumite particularităţi de structură a învelişului electronic se desprind şi din studiul interacţiunii atomilor cu particule rapide, în particular cu electroni sau cu fotoni.

1.a. Potenţiale de ionizare ale atomilor

In paragrafele precedente s-a arătat că în procesul de interacţiune a atomilor cu electroni rapizi, are loc ionizarea atomilor prin expulzarea unuia sau a mai multor electroni. Un studiu sistematic al potenţialelor de ionizare a atomilor a scos în evidenţă o anumită periodicitate a valorilor acestor potenţiale.

In figura IX.1 sînt redate valorile potenţialelor de ionizare exprimate în volţi, pentru majoritatea elementelor din tabelul periodic. Pe axa absciselor este notat numărul atomic. Din grafic rezultă că valorile maxime ale potenţialelor de ionizare le au gazele He, Ne, Ar, etc. iar cele minime, elementele alcaline. Acest fapt, precum şi periodicitatea care se desprinde din grafic, este o reflectare a periodicităţii proprietăţilor chimice ale atomilor şi

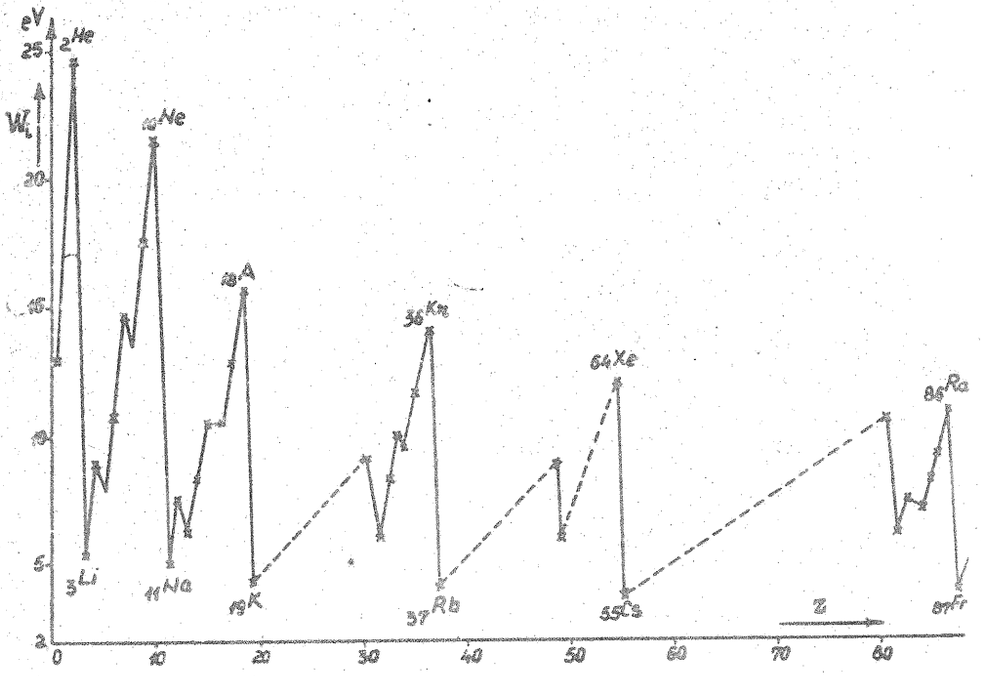


Fig.IX.1

implicit a unor particularităţi ale structurii învelişului electronic al atomului.

Dacă electronii care bombardează atomii au energii corespunzătoare, se produc ionizări succesive ale atomilor. Expulzarea succesivă a electronilor dintr-un atom este însoţită de un consum tot mai mare de energie. Notînd energia minimă ce se consumă pentru

expulzarea primului electron cu eV_1, a celui de al doilea - cu eV_2 etc., vom avea $V_1 < V_2 < V_3 \ldots$

Măsurători precise ale potenţialelor de ionizare, succesive, pentru unul şi acelaşi element, arată că acestea nu variază proporţional cu gradul de ionizare (numărul de electroni expulzaţi) ci se înregistrează anumite salturi după anumite grupuri de electroni scoşi din atom. In figura IX.2 prezentăm variaţia potenţialului de ionizare în funcţie de numărul de ionizări suferite de atom, pentru elementele $_3Li$, $_5B$, $_9F$ şi $_{11}Na$. Se observă că

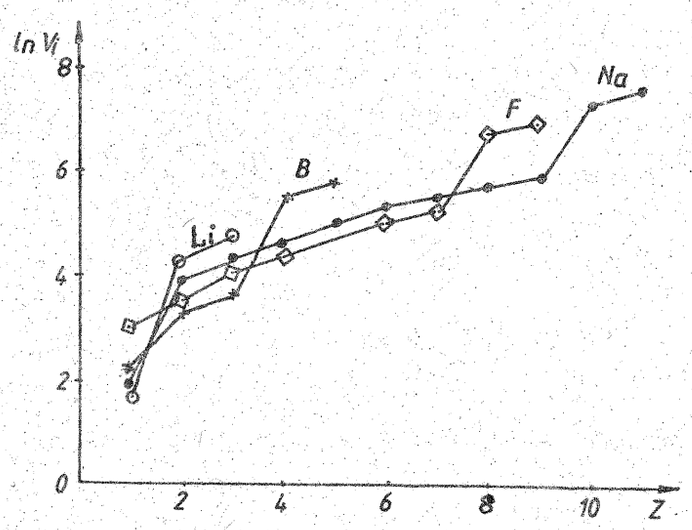


Fig.IX.2

valorile potenţialelor de ionizare se distribuie în aşa fel încît trebuie să admitem că în atom există grupe de electroni cu anumite caracteristici între care se numără şi energia de legătură. Se observă că, la toţi atomii, scoaterea ultimilor doi electroni necesită o energie mult mai mare decît pentru scoaterea celorlalţi electroni. Electronul de valenţă este cel mai slab legat. La atomul de Na se

conturează trei grupe distincte de electroni din grupe conţinînd opt electroni. Informaţii similare se desprind şi din potenţialele de ionizare ale celorlalte elemente.

1.b. Afinitate electronică

Atomii unor elemente pot primi un electron în plus formînd ioni negativi. Energia necesară alipirii unui electron suplimentar, atomului neutru, se numeşte afinitate electronică şi se notează cu A. La elementele puternic electronegative $A<0$ adică alipirea unui electron este însoţită de o degajare de energie. Pentru atomii mai puţin electronegativi, A este pozitiv sau nul. Experimental s-a stabilit că afinitatea electronică maximă o au halogenii. Acest fapt dovedeşte stabilitatea mare a învelişului electronic al ionilor F^-, Cl^-, Br^-, I^-, stabilitate legată de particularităţile de structură ale învelişului electronic.

Afinitatea pentru doi sau mai mulţi electroni este negativă. Deci un sistem compus dintr-un nucleu şi $Z + k$ electroni, (un ion negativ A^{-k}) este instabil cînd $k > 1$ şi se descompune, prin degajare de energie, în ionul A^- şi $k-1$ electroni sau chiar în atomul neutru A şi k electroni.

1.c. Pături electronice ale atomilor. Principiul lui Pauli

Dacă nu ţinem seama de interacţiunea spin-orbită, starea atomului monoelectronic se poate caracteriza prin numerele cuantice :

- numărul cuantic principal $n = 1,2,3\ldots$
- numărul cuantic secundar (azimutal) $\ell = 0,1,2\ldots n-1$

- numărul cuantic magnetic orbital $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm \ell$
- numărul cuantic magnetic de spin $m_s = \pm 1/2$

Nivelele de energie ale atomului monoelectronic prezintă o degenerare în raport cu ℓ, m_ℓ, m_s (expresia energiei în teoria lui Bohr şi în mecanica lui Schrödinger conţine numai numărul cuantic principal n). Ţinînd seama că m_s poate lua 2 valori iar m_ℓ poate lua $2\ell + 1$ valori, rezultă că pentru o valoare dată ℓ, numărul de stări distincte cu o energie dată este $r_\ell = 2(2\ell + 1)$ iar gradul de degenerare al unui nivel cu o valoare dată a numărului cuantic secundar va fi :

$$r_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2$$

Nivelele de energie corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic principal vor avea următorul grad de degenerare:

$$r_{n=1} = 2; \quad r_{n=2} = 8; \quad r_{n=3} = 18; \quad r_{n=4} = 32; \ldots$$

Stările electronului cu un n şi un ℓ dat se notează astfel :

$1s(n=1, \ell=0)$; $2s, 2p(n=2, \ell=0,1)$; $3s, 3p, 3d(n=3; \ell=0,1,2)$ etc.

Intr-un atom care conţine mai mulţi electroni nu se poate considera că fiecare dintre ei se mişcă, în cîmpul nucleului, independent de ceilalţi. Totuşi, în mod aproximativ, acţiunea celorlalţi electroni asupra unuia se poate înlocui printr-un cîmp mediu efectiv care are o simetrie sferică şi descreşte

odată cu creşterea distanţei r a electronului considerat faţă de nucleu. In această aproximaţie considerăm că fiecare electron dintr-un atom cu mai mulţi electroni este caracterizat de acelaşi ansamblu de numere cuantice ; n, ℓ, m_ℓ, m_s.

Dacă atomul conţine un singur electron, acesta se poate afla în orice stare pentru care $n = 1,2,\ldots$; $\ell = 0,1,\ldots n-1$, $m_\ell = \ell, \ell-1, \ldots -\ell$ şi $m_s = 1/2, -1/2$. Dacă însă atomul conţine mai mulţi electroni, stările posibile ale diverşilor electroni se determină cu ajutorul principiului lui Pauli, conform căruia <u>într-un atom nu pot exista doi electroni în stări identice</u>, adică nu pot exista doi electroni caracterizaţi de acelaşi ansamblu de numere cuantice n, ℓ, m_ℓ, m_s. Starea lor trebuie să difere cel puţin prin valoarea unuia din cele patru numere cuantice. Această formulare a principiului lui Pauli este un caz particular al formulării lui generale, conform căruia particulele descrise cu ajutorul unei funcţii de undă antisimetrice nu se pot afla în stări identice. Electronii sînt particule cu spin semiîntreg şi de aceea, aşa cum vom vedea, toate stările unui sistem de electroni sînt antisimetrice (se descriu cu ajutorul unor funcţii de undă antisimetrice).

Ţinînd seama de principiul lui Pauli şi de cele discutate în paragraful precedent, într-un atom nu pot exista mai mult de $2n^2$ electroni cu un n dat şi de asemenea, nu pot exista mai mult de $2(2\ell+1)$ electroni cu un n şi un ℓ dat. Electronii care au aceleaşi valori pentru n şi ℓ sînt denumiţi <u>electroni echivalenţi</u>. In tabelul IX.2 este dat numărul posibil de electroni echivalenţi pentru diferite valori ale lui n şi ℓ, precum şi numărul maxim de electroni cu un n dat. Numărul de electroni echivalenţi se notează cu un exponent lîngă simbol, în partea dreaptă, sus.

Tabelul IX.2

n	Numărul maxim de electroni echivalenţi : $2(2\ell+1)$	Numărul maxim de electroni cu un n dat ($2n^2$)
1	$1s^2$	2
2	$2s^2$ $2p^6$	8
3	$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$	18
4	$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$	32
.	. . . . .	. . . . .

Electronii care au o anumită valoare pentru numărul cuantic principal, formează un aşa numit strat sau pătură electronică, care, dacă este completă, conţine $2n^2$ electroni. Electronii care au aceleaşi valori pentru n şi ℓ formează o subpătură care, dacă este completă, conţine $2(2\ell+1)$ electroni echivalenţi. Putem spune deci că tabelul de mai sus dă distribuţia electronilor din atomi, în pături şi subpături (nivele şi subnivele). Folosind terminologia din spectroscopia de radiaţii X, aceste straturi (pături electronice) se notează cu K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4),..etc.

Ordinea în care se completează păturile şi subpăturile electronice din atom depinde de energia electronilor în aceste pături şi subpături. Electronii au tendinţa să ocupe stările cu energia minimă (legături mai stabile).

1.d. Sistemul periodic al elementelor

Să examinăm, în cele ce urmează, tabelul periodic al elementelor prezentat mai jos (tabelul IX.3) din punctul de vedere al modelului în pături al atomului. La primele două perioade ale sistemului periodic, numărul elementelor coincide cu numărul total de electroni ($2n^2$) din ultimul strat care se completează. La următoarele straturi nu se mai respectă această regulă deoarece energia electronilor depinde şi de numărul cuantic azimutal (secundar) fapt pentrucare trebuie să ţinem seama şi de ordinea de

Tabel IX.3

Z	Simbol	Configuraţia electronică	Starea fundamentală	Z	Simbol	Configuraţia electronică	Starea fundamentală
1	2	3	4	1		3	4
1.	H	1s	$^2S_{1/2}$	26.	Fe	$3d^6 4s^2$	$^5D_4$
2.	He	$1s^2$	^1S_o	27.	Co	$3d^7 4s^2$	$^4F_{9/2}$
3.	Li	2s	$^2S_{1/2}$	28.	Ni	$3d^8 4s^2$	$^3F_4$
4.	Be	$2s^2$	^1S_o	29.	Cu	$3d^{10} 4s$	$^2S_{1/2}$
5.	B	$2s^2 2p$	$^2P_{1/2}$	30.	Zn	$3d^{10} 4s^2$	^1S_o
6.	C	$2s^2 2p^2$	^3P_o	31.	Ga	$4(s^2p)$	$^2P_{1/2}$
7.	N	$2s^2 2p^3$	$^4S_{3/2}$	32.	Ge	$4(s^2p^2)$	^3P_o
8.	O	$2s^2 2p^4$	$^3P_2$	33.	As	$4(s^2p^3)$	$^4S_{3/2}$
9.	F	$2s^2 2p^5$	$^2P_{3/2}$	34.	Se	$4(s^2p^4)$	$^3P_2$
10.	Ne	$2s^2 2p^6$	^1S_o	35.	Br	$4(s^2p^5)$	$^2P_{3/2}$
11.	Na	$2p^6 3s$	$^2S_{1/2}$	36.	Kr	$4(s^2p^6)$	^1S_o
12.	Mg	$2p^6 3s^2$	^1S_o	37.	Rb	$4(d^0f^0)5s$	$^2S_{1/2}$
13.	Al	$3s^2 3p$	$^2P_{1/2}$	38.	Sr	$4(d^0f^0)5s^2$	^1S_o
14.	Si	$3s^2 3p^2$	^3P_o	39.	Y	$4(d^1f^0)5s^2$	$^2D_{3/2}$
15.	P	$3s^2 3p^3$	$^4S_{3/2}$	40.	Zr	$4(d^2f^0)5s^2$	$^3P_2$
16.	S	$3s^2 3p^4$	$^3P_2$	41.	Nb	$4(d^4f^0)5s$	$^6D_{1/2}$
17.	Cl	$3s^2 3p^5$	$^2P_{3/2}$	42.	Mo	$4(d^5f^0)5s$	$^7S_3$
18.	Ar	$3s^2 3p^6$	^1S_o	43.	Tc	$4(d^5f^0)5s^2$	$^6S_{5/2}$
19.	K	$3d^0 4s$	$^2S_{1/2}$	44.	Ru	$4(d^7f^0)5s$	$^5F_5$
20.	Ca	$3d^0 4s^2$	^1S_o	45.	Rh	$4(d^8f^0)5s$	$^4F_{9/2}$
21.	Sc	$3d\ 4s^2$	$^1D_{3/2}$	46.	Pd	$4d^{10}$	^1S_o
22.	Ti	$3d^2 4s^2$	$^3F_2$	47.	Ag	$4f^0 5s$	$^2S_{1/2}$
23.	V	$3d^3 4s^2$	$^4F_{3/2}$	48.	Cd	$4f^0 5s^2$	^1S_o
24.	Cr	$3d^5 4s$	$^7S_3$	49.	In	$4f^0 5(s^2p)$	$^2P_{1/2}$
25.	Mn	$3d^5 4s^2$	$^6S_{5/2}$	50.	Sn	$4f^0 5(s^2p^2)$	^3P_o

1	2	3	4
51.	Sb	$4f^{o}5(s^{2}p^{3})$	$^{4}S_{3/2}$
52.	Te	$4f^{o}5(s^{2}p^{4})$	$^{3}P_{2}$
53.	I	$4f^{o}5(s^{2}p^{5})$	$^{2}P_{3/2}$
54.	Xe	$4f^{o}5(s^{2}p^{6})$	$^{1}S_{o}$
55.	Cs	$4f^{o}5(d^{o}f^{o})6s$	$^{2}S_{1/2}$
56.	Ba	$4f^{o}5(d^{o}f^{o})6s^{2}$	$^{1}S_{o}$
57.	La*	$4f^{o}5(d^{1}f^{o})6s^{2}$	$^{2}D_{3/2}$
72.	Hf	$5(d^{2}f^{o})6s^{2}$	$^{3}F_{2}$
73.	Ta	$5(d^{3}f^{o})6s^{2}$	$^{4}F_{3/2}$
74.	W	$5(d^{4}f^{o})6s^{2}$	$^{5}D_{o}$
75.	Re	$5(d^{5}f^{o})6s^{2}$	$^{6}S_{5/2}$
76.	Os	$5(d^{6}f^{o})6s^{2}$	$^{5}D_{4}$
77.	Ir	$5(d^{7}f^{o})6s^{2}$	^{4}F
78.	Pt	$5(d^{9}f^{o})6s$	^{3}D
79.	Au	$5(d^{10}f^{o})6s$	$^{2}S_{1/2}$
80.	Hg	$5(d^{10}f^{o})6s^{2}$	$^{1}S_{o}$
81.	Tl	$5f^{o}6(s^{2}p)$	$^{2}P_{1/2}$
82.	Pb	$5f^{o}6(s^{2}p^{2})$	$^{3}P_{o}$
83.	Bi	$5f^{o}6(s^{2}p^{3})$	$^{4}S_{3/2}$
84.	Po	$5f^{o}6(s^{2}p^{4})$	$^{3}P_{2}$
85.	At	$5f^{o}6(s^{2}p^{5})$	$^{2}P_{3/2}$
86.	Rn	$5f^{o}6(s^{2}p^{6})$	$^{1}S_{o}$
87.	Fr	$5f^{o}6d^{o}7s$	$^{2}S_{1/2}$
88.	Ra	$5f^{o}6d^{o}7s^{2}$	$^{1}S_{o}$
89.	Ac**	$5f^{o}6d7s^{2}$	$(^{2}D_{3/2})$
104.	Ku	$6d^{2}7s^{2}$	
105.	Hn	$6d^{3}7s^{2}$	

* 58 - 71 Lantanide sau pămînturi rare

** 90 - 103 Actinide

1	2	3
58.	Ce	$4f^{2}5d^{o}6s^{2}$
59.	Pr	$4f^{3}5d^{o}6s^{2}$
60.	Nd	$4f^{4}5d^{o}6s^{2}$
61.	Pm	$4f^{5}5d^{o}6s^{2}$
62.	Sm	$4f^{6}5d^{o}6s^{2}$
63.	Eu	$4f^{7}5d^{o}6s^{2}$
64.	Gd	$4f^{7}5d\ 6s^{2}$
65.	Tb	$4f^{8}5d\ 6s^{2}$
66.	Dy	$4f^{10}5d^{o}6s^{2}$
67.	Ho	$4f^{11}5d^{o}6s^{2}$
68.	Er	$4f^{12}5d^{o}6s^{2}$
69.	Tm	$4f^{13}5d^{o}6s^{2}$
70.	Yb	$4f^{14}5d^{o}6s^{2}$
71.	Lu	$4f^{14}5d\ 6s^{2}$
90.	Th	$5f^{o}\ 6d^{2}7s^{2}$
91.	Pa	$5f^{2}\ 6d\ 7s^{2}$
92.	U	$5f^{3}\ 6d\ 7s^{2}$
93.	Np	$5f^{4}\ 6d\ 7s^{2}$
94.	Pu	$5f^{6}6d^{o}7s^{2}$
95.	Am	$5f^{7}6d^{o}7s^{2}$
96.	Cm	$5f^{7}6d\ 7s^{2}$
97.	Bk	$5f^{9}6d^{o}7s^{2}$
98.	Cf	$5f^{10}6d^{o}7s^{2}$
99.	Es	$5f^{11}6d^{o}7s^{2}$
100.	Fm	$5f^{12}6d^{o}7s^{2}$
101.	Md	$5f^{13}6d^{o}7s^{2}$
102.	No	$5f^{14}6d^{o}7s^{2}$
103.	Lw	$5f^{14}6d\ 7s^{2}$

completare a subpăturilor. Există situaţii cînd unele subnivele ale unui nivel $n_i > n_k$ se completează înainte de a se completa toate subnivelele nivelului n_k. Ţinînd seama de aceste situaţii, ordinea reală de completare a păturilor şi subpăturilor electronice este cea indicată mai jos :

$$1s^2;\quad 2s^2,\ 2p^6;\quad 3s^2,\ 3p^6;\quad 4s^2,\ 3d^{10},\ 4p^6$$
$$5s^2,\quad 4d^{10},5p^6;\quad 6s^2,\ 4f^{14},\ 5d^{10},\ 6p^6;\ \text{etc.}$$

Din tabel rezultă că fiecărei perioade îi corespunde o pătură sau o subpătură electronică completă. Astfel, pătura $1s^2$ se completează la $_2He$, pătura $2p^6$ se completează la $_{10}Ne$, păturile $3p^6$, $4p^6$, $5p^6$ şi $6p^6$ se completează la $_{18}Ar$, $_{36}Kr$, $_{54}Xe$ şi $_{86}Rn$, elemente cu care se încheie perioadele 3,4,5 şi 6 din sistemul periodic. In perioadele amintite există 2,8,8,18,18,32 elemente în concordanţă cu modul de completare indicat mai sus. Se vede că în perioada a patra şi a cincea se completează pătura mai profundă 3d respectiv 4d cu cîte 10 electroni iar în perioada a şasea se completează pătura mai profundă 4f cu 14 electroni. Completarea acestei pături are loc la grupul pămînturilor rare (lantanidele - 14 elemente) iar a păturii $5f^{14}$ are loc la a doua grupă de pămînturi rare (actinidele) şi anume elementele uraniene şi transuraniene.

Din cele de mai sus rezultă că numai pe baza principiului Lui Pauli nu se poate justifica complet structura sistemului periodic. Sînt unele relaţii empirice care indică modul de completare a subpăturilor electronice cînd se trece de la un element la altul. Tot din studiul spectrelor s-au stabilit unele reguli privind identificarea stării fundamentale în cazurile cînd sînt mai multe stări posibile ale electronilor în subnivelele unui nivel. Asupra acestor reguli vom reveni în paragrafele următoare.

2. Stările electronice ale atomilor cu mai mulţi electroni

Pentru a stabili stările electronice ale atomilor cu mai mulţi electroni, trebuie să determinăm valorile posibile ale momentului cinetic corespunzător tuturor electronilor din atom. Vom vedea că, de fapt, la stabilirea momentului cinetic rezultant şi deci a stărilor electronice, se au în vedere doar electronii din afara păturilor complete.

2.a. Compunerea momentelor cinetice

După cum rezultă din datele spectroscopice, la cuplarea momentelor în atomii complexi există două moduri distincte de compunere. În atomii mai uşori se realizează, în general, o compunere a tuturor momentelor cinetice de spin şi se obţine un moment rezultant $\vec{P}_S$. Momentele orbitale ale electronilor individuali se compun, de asemenea, dînd un moment rezultant orbital $\vec{P}_L$, iar cele două momente rezultante dau, prin cuplare, un moment rezultant $\vec{P}_j$ total. Acest tip de cuplaj se numeşte cuplaj normal, cuplaj $(\vec{LS})$ sau cuplaj Russel - Saunders.

Considerăm deci o configuraţie electronică care conţine i electroni. Pentru această configuraţie, pe baza cuplajului normal, vom defini următoarele momente cinetice :

$$\vec{P}_L = \sum_i \vec{P}_{\ell_i} \longrightarrow \left|\vec{P}_L\right| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar \ .$$

L este numărul cuantic orbital rezultant şi are un ansamblu de valori determinat de valorile numerelor cuantice ℓ_i ale electronilor individuali. Să considerăm, de exemplu, că în configuraţia

electronică există doar doi electroni caracterizaţi de numerele cuantice orbitale $\ell_1=3$, $\ell_2=2$ şi numerele cuantice de spin $s_1 = s_2 = 1/2$. Momentele cinetice orbitale se cuplează (fig.IX.3) şi rezultă momentul cinetic orbital total : $\vec{P}_L$

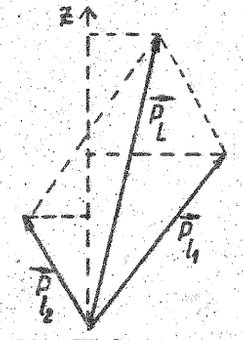


Fig.IX.3

$\left|\vec{P}_L\right| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$ unde

$L = \ell_1 + \ell_2,\ \ell_1 + \ell_2 - 1, \ldots \left|\ell_1 - \ell_2\right|$

Acest ansamblu de valori rezultă din tratarea momentelor cinetice cu ajutorul mecanicii cuantice dar se poate folosi şi o metodă intuitivă amintită şi în capitolul VI. Proiectăm cele trei momente cinetice pe direcţia z şi obţinem relaţia :

$$m_L \hbar = m_{\ell_1} \hbar + m_{\ell_2} \hbar \qquad \text{IX.1}$$

unde $m_L = L, L-1, L-2, \ldots -L$, este numărul cuantic magnetic orbital care caracterizează cuantificarea momentului $\vec{P}_L$ faţă de axa considerată.

Valoarea maximă a lui m_L o putem scrie direct :

$$m_{L(max)} = m_{\ell_1(max)} + m_{\ell_2(max)}$$

deci

$$L = \ell_1 + \ell_2 \ .$$

Pentru a găsi următoarele valori ale numărului cuantic m_L şi apoi valorile lui L, facem toate sumele posibile în relaţia IX.1 avînd în vedere că $m_{\ell_1} = \ell_1, \ell_1-1, \ell_1-2 \ldots -\ell_1$ iar $m_{\ell_2} = \ell_2, \ell_2-1, \ell_2-2 \ldots -\ell_2$. Acest ansamblu de valori se poate găsi mai uşor folosind un tabel. Vom folosi un astfel de tabel pentru cazul considerat : $\ell_1 = 3$; $\ell_2 = 2$

Tabelul IX. 4

m_{ℓ_2} \ m_{ℓ_1}	3	2	1	0	-1	-2	-3					L
2	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	5
1		4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4		4
0			3	2	1	0	-1	-2	-3			3
-1				2	1	0	-1	-2				2
-2					1	0	-1					1

Sumele $m_L = m_{\ell_1} + m_{\ell_2}$ au fost aranjate în tabel în aşa fel încît să fie evidente valorile numărului cuantic L. Se vede că se concretizează regula amintită mai sus ($L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ldots \ldots \ell_1 - \ell_2$).

După aceeaşi regulă se compun şi celelalte momente cinetice. Momentul cinetic de spin , rezultant, este :

$$\vec{P}_S = \sum_i \vec{p}_{si} \longrightarrow |\vec{P}_S| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar \; ; \quad S = \text{numărul cuantic de spin, rezultant.}$$

Cele două momente cinetice rezultante se cuplează şi dau momentul cinetic total al atomului :

$$\vec{P}_J = \vec{P}_L + \vec{P}_S \longrightarrow |\vec{P}_J| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar \; ; \quad J \text{ este numărul cuantic intern rezultant şi are valorile :}$$

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ L + S - 2,\ \ldots\ |L - S|$$

deci $(2S + 1)$ valori dacă $L \geqslant S$ şi $(2L + 1)$ valori dacă $S \geqslant L$.

Numărul posibil de orientări reciproce $(2S + 1)$ ale momentului orbital şi momentului de spin total în cazul unei

perechi de valori L şi S date se numeşte <u>multiplicitate de spin</u>. Dacă $L \geqslant S$, numărul valorilor lui J este egal cu multiplicitatea. In cazul $S > L$, multiplicitatea de spin va fi mai mare decît numărul stărilor reale distincte, numărul cuantic intern J neputînd lua valori negative. Dacă de exemplu $S = 2$, şi $L = 1$, multiplicitatea de spin este $2S + 1 = 5$, incluzînd şi valori negative (3,2,1,0, -1). In această situaţie, J are $2L + 1$ valori iar $2L + 1 = 3$. Deci $J = S + L, S + L - 1 \ldots S - L = 3,2,1$

In spectroscopie, stările atomilor corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic secundar rezultant L, se notează prin litere mari, multiplicitatea se notează printr-un indice pus în stînga sus, iar valoarea numărului cuantic rezultant J (număr cuantic intern) se notează jos în dreapta, cum rezultă din tabelul IX.5.

Tabelul IX. 5

L	0	1	2	3	4	...
Starea atomului (S=0)	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^1F_3$	$^1G_4$	...
Starea atomului (S=1)	$^3S_1$	$^3P_{0,1,2}$	$^3D_{1,2,3}$	$^3F_{2,3,4}$	$^3G_{3,4,5}$	...

Celălalt tip de cuplaj care se realizează în special la atomii grei, constă în cuplarea momentului cinetic de spin şi a celui orbital, separat pentru fiecare electron, obţinîndu-se un moment cinetic total $\vec{p}_j$. Aceste momente cinetice individuale se cuplează între ele dînd momentul cinetic total al întregului atom. Cuplajul se realizează după schema

$$\vec{p}_J = \sum_i \vec{p}_{j_i} \qquad \text{unde} \qquad \vec{p}_{j_i} = \vec{p}_{\ell_i} + \vec{p}_{s_i}$$

şi

$$\vec{p}_J = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar\,\vec{u}_j \,.$$

Fiind vorba de o compunere vectorială, momentul rezultant, atît în primul tip de cuplaj cît şi în cel de al doilea, depinde de mărimea vectorilor care se compun şi de orientarea lor reciprocă. Numărul cuantic L este totdeauna un număr întreg şi pozitiv (inclusiv zero) iar valorile posibile ale lui S şi J depind de paritatea numărului de electroni. Pentru o configuraţie electronică cu un număr impar de electroni, atît S cît şi J sînt numere pozitive semi-întregi; dacă numărul de electroni dintr-o configuraţie dată este par, atît S cît şi J sînt numere întregi şi pozitive.

Proiecţia momentului cinetic total $\vec{p}_J$ pe o direcţie preferenţială Z este

$$\vec{p}_J = \vec{p}_L + \vec{p}_S$$

unde $\vec{p}_L = \sum_i \vec{p}_{\ell_i}$ este proiecţia momentului total orbital iar

$\vec{p}_S = \sum_i \vec{p}_{s_i}$ este proiecţia momentului total de spin.

Mărimile acestor proiecţii sînt :

$$p_L = m_L \hbar \,, \quad p_S = m_S \hbar \quad \text{şi} \quad p_J = m_J \hbar$$

unde $m_L = \sum_i m_{\ell_i}$, $m_S = \sum_i m_{s_i}$ şi $m_J = m_L + m_S$ sînt numere cuantice magnetice.

Pentru o pătură completă care conţine $2(2\ell+1)$ electroni echivalenţi, numerele cuantice magnetice m_L şi m_S primesc toate valorile posibile, pozitive şi negative, de aceea,

$$\sum_i m_{\ell_i} = m_L = 0 \;; \quad \sum_i m_{s_i} = m_S = 0 \;; \quad m_J = m_L + m_S = 0 \,.$$

Rezultă că în păturile complete are loc o compensare a proiecţiilor momentelor $\vec{p}_L$, $\vec{p}_S$ şi $\vec{p}_J$ de unde

$$L = 0, \quad S = 0, \quad J = 0 \,.$$

Se obţine deci o singură stare posibilă, starea $^1S_0$.

In cazul păturilor incomplete nu mai are loc o compensare totală a momentelor orbitale şi de spin. Ca urmare se obţine un ansamblu de valori posibile ale momentelor cinetice care caracterizează aceste stări. Dacă o pătură dată conţine un singur electron, se obţin doar două valori pentru momentul cinetic total $\vec{p}_J$, numărul cuantic intern fiind $J = \left|\ell \pm \frac{1}{2}\right|$. Sînt posibile deci numai două stări sau altfel spus, două nivele de energie.

In cazul cînd păturile exterioare conţin doi sau mai mulţi electroni, determinarea numărului de stări posibile precum şi caracteristicile acestora este o problemă ceva mai complicată. Caracteristicile de bază ale nivelelor de energie în acest caz sînt paritatea nivelelor şi numărul cuantic intern J.

Toate stările care aparţin unei anumite configuraţii electronice au aceeaşi paritate. Putem deci distinge configuraţii pare şi impare. Paritatea unei configuraţii electronice este determinată de numărul şi de paritatea electronilor din configuraţia dată. O configuraţie electronică este pară dacă conţine un număr carecare de electroni cu ℓ par (s, d, g,...) sau dacă conţine un număr par de electroni cu ℓ impar (p, f, h,...). Dacă configuraţie conţine un număr impar de electroni cu ℓ impar, spunem că este o configuraţie impară.

Toate păturile complete conţin un număr par de electroni (ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14}, ...) deci sînt pare. Configuraţiile incom-

plete pot fi atît pare cît şi impare. Menţionăm că stările configuraţiilor impare se notează, de obicei, cu indicele "o" în dreapta sus, lîngă simbolul care indică starea.

2.b. Termeni spectrali ai configuraţiilor formate din electroni neechivalenţi

Pentru atomii cu mai mulţi electroni optici, ansamblul de termeni spectrali şi structura acestora se poate găsi uşor pornind de la cazul atomilor cu doi electroni optici şi adăugînd pe rînd cîte un electron. Ne propunem deci, pentru început, să găsim ansamblul de termeni spectrali precum şi structura lor la atomii cu doi electroni optici. Vom folosi, pentru aceasta, cuplajul normal (LS) discutat în primul paragraf al acestui capitol.

Fie ℓ_1 şi ℓ_2 numerele cuantice secundare ale celor doi electroni. Să considerăm cazul $\ell_1 \geq \ell_2$. Numărul cuantic secundar rezultant va putea lua valorile

$$L = \ell_1 + \ell_2,\ \ell_1 + \ell_2 - 1,\ \ldots,\ \ell_1 - \ell_2$$

deci în total $2\ell_2 + 1$ valori. Rezultă că datorită cuplării momentelor orbitale, atomul se poate găsi în $2\ell_2 + 1$ stări distincte corespunzătoare valorilor numărului cuantic secundar rezultant L, după cum urmează :

L	0	1	2	3	4	5	...
Starea atomu-	S	P	D	F	G	H	...

La compunerea momentelor de spin trebuie avut în vedere

faptul că acestea pot avea doar două orientări şi anume proiecţiile spinilor celor doi electroni pot fi paralele sau antiparalele. Deci în cazul unui atom cu doi electroni optici momentele de spin fie că se compensează reciproc şi dau $m_s = 0$, deci $S = 0$, fie că se adună şi atunci numărul cuantic de spin rezultant este $S = 1$; se obţine ansamblul de termeni spectrali conţinuţi în tabelul IX.5. In cazul particular al unei configuraţii electronice formată din doi electroni în starea p, neechivalenţi, se obţine următorul ansamblu de termeni spectrali :

Tabelul IX.5b

$\ell_1 = \ell_2 = 1$	L = 0	1	2
$s_1 = s_2 = 1/2$	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$
S = 0,1	$^3S_1$	$^3P_{0,1,2}$	$^3D_{1,2,3}$

Cunoscînd termenii spectrali corespunzători unei configuraţii bielectronice, stabilim ansamblul de termeni spectrali pentru o configuraţie formată din trei electroni. Să notăm, de exemplu, cu L' momentul cinetic orbital pentru configuraţia iniţială şi cu ℓ_3 cel al electronului care se adaugă. Dacă numărul cuantic secundar al configuraţiei iniţiale este $L' = 1,2,3$, valori care pot proveni, de exemplu, din configuraţia $\ell_1 = 2$ şi $\ell_2 = 1$, iar $\ell_3 = 1$, vom avea următorul sistem de termeni pentru configuraţia obţinută (dpp). Folosim regula de cuplaj $\vec{L} = \vec{L'} + \vec{\ell_3}$ de unde

$$L = L' + \ell_3,\ L' + \ell_3 - 1 \ \ldots\ |L' - \ell_3| \ .$$

Deci

$$L' = 1,2,3\ ;\ \ell_3 = 1 \longrightarrow L = \underset{S}{0,1,2}\ ;\ \underset{P}{1,2,3}\ ;\ \underset{D}{2,3,4}\ .$$

$$S\ P\ D \quad P\ D\ F \quad D\ F\ G$$

Ansamblul de termeni obţinuţi se scrie sub forma

$$\begin{matrix} S & P & D & F & G \\ & 2 & 3 & 2 & \end{matrix}$$

menţionîndu-se, prin cifrele de jos, de cîte ori a apărut un termen de un anumit tip. Se menţionează în acest fel doar termenii care au apărut cel puţin de două ori.

Pentru configuraţii formate dintr-un număr mai mare de electroni, se obţine un ansamblu destul de complicat de termeni spectrali, fiecare tip de termeni repetîndu-se de cîteva ori.

Să stabilim multiplicitatea termenilor menţionaţi, deci să găsim valorile posibile ale numărului cuantic de spin rezultant. Pentru aceasta putem folosi calea menţionată mai sus. Notăm cu S' spinul rezultant al configuraţiei bielectronice iar cu $\vec{s}_3$ spinul electronului adăugat. Din regula de cuplare $\vec{S} = \vec{S}' + \vec{s}_3$ rezultă

$$S = S' + s_3,\ S' + s_3 - 1 \ldots\ S' - s_3$$

iar în cazul concret considerat ($S' = 0,1$ iar $s_3 = \frac{1}{2}$) rezultă $S = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Multiplicitatea termenilor spectrali pentru o configuraţia dată (dpp) poate fi 2 sau 4. Rezultă că la atomii cu trei electroni optici există două sisteme de termeni spectrali: dubleţi şi cvarteţi.

Folosind acelaşi procedeu, putem găsi termenii spectrali şi multiplicitatea acestora pentru orice configuraţie electronică. Pentru o configuraţie cu patru electroni optici, de exemplu, există trei posibilităţi de orientare reciprocă a proiecţiilor spinilor :

$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ($S = 0$) ; $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ $S = 1$; $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ($S = 2$)

Se obţin termeni spectrali cu o multiplicitate de singlet, triplet şi cvintet. In tabelul IX.6 prezentăm schema multiplicităţilor

posibile în cazul configuraţiilor electronice cu diferite numere de electroni. Se observă că pe măsură ce creşte numărul electronilor optici, creşte şi numărul sistemelor de termeni de multiplicitate diferită. In general, un sistem format din k electroni are spinul maxim egal cu $\frac{k}{2}$ iar multiplicitatea maximă este $\chi = k + 1$. Tot din tabelul IX.6 rezultă o regulă foarte importantă pentru spectroscopie şi anume , în cazul unui număr par de electroni, spinul ia valori întregi iar multiplicitatea este impară; în cazul unui număr impar de electroni, spinul primeşte valori semiîntregi iar multiplicitatea este pară.

Tabelul IX.6

Nr.electronilor	Valorile posibile ale spinului	Multiplicităţile	Denumirea termenilor cu multiplicitate maximă
1	1/2	2	dubleţi
2	0 ; 1	1 ; 3	tripleţi
3	1/2; 3/2	2 ; 4	cvarteţi
4	0; 1; 2	1; 3; 5	cvinteţi
5	1/2; 3/2; 5/2	2; 4; 6	sexteţi
6	0; 1 ; 2 ; 3	1; 3; 5; 7	septupleţi
. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .

Deoarece numărul cuantic secundar L este totdeauna număr întreg, rezultă că nivelele atomilor cu număr par de electroni se caracterizează prin valori întregi ale lui J iar nivelele atomilor cu un număr impar de electroni, prin valori semiîntregi ale lui J. In acest din urmă caz J nu poate avea valoarea zero, deci momentul magnetic al unui astfel de atom este diferit de zero.

O problemă importantă este şi aceea a dispunerii terme-

nilor de multipleţi. După cum rezultă din materialul experimental precum şi din calculele teoretice, dispunerea termenilor de multipleţi se determină cu ajutorul regulilor lui Hund pe care le prezentăm mai jos :

a. Dintre stările posibile ale unei configuraţii date, starea cea mai stabilă este aceea cu multiplicate maximă;

b. Dacă există mai multe stări cu aceeaşi multiplicitate, cea mai stabilă corespunde valorii maxime a lui L;

c. Pentru configuraţiile care conţin un număr de electroni k, mai mic decît jumătate din numărul maxim ($k < 2\ell+1$), starea fundamentală este componenta termenului de multiplet cu J cel mai mic, iar în cazul configuraţiilor complementare, care conţin $2(2\ell+1)-k$ electroni, starea cea mai stabilă este aceea cu valoarea cea mai mare pentru J.

2.c. Termenii spectrali ai configuraţiilor formate din electroni echivalenţi

Folosirea metodei de compunere vectorială a momentelor pentru determinarea termenilor corespunzători unei configuraţii electronice date, nu este posibilă dacă aceste configuraţii sînt formate din electroni echivalenţi, deoarece unii dintre termenii care se obţin prin acest procedeu, nu satisfac principiul lui Pauli. Rezultă că în cazul păturilor incomplete care conţin electroni echivalenţi, numărul termenilor posibili este mai mic decît numărul care se obţine pe calea compunerii vectoriale.

Determinarea termenilor posibili ai configuraţiilor formate din electroni echivalenţi se face cu ajutorul metodei de compunere a proiecţiilor, care permite luarea în considerare a principiului lui Pauli. Se calculează proiecţiile posibile $m_L\hbar = \hbar\sum_i m_{\ell_i}$ şi $m_S\hbar = \hbar\sum_i m_{s_i}$ ale momentelor orbital şi de spin. Ansamblul de valori m_L cuprinsîntre L şi -L şi m_S cuprins între S şi -S, deci

(2L+1) valori respectiv (2S+1), corespunde unui termen cu L şi S daţi. Ansamblurile care diferă doar prin permutarea numerelor cuantice ale electronilor se consideră o singură dată, căci în mecanica cuantică electronii sînt indiscernabili iar stările care diferă numai prin permutarea electronilor se consideră identice.

Să folosim această metodă la determinarea termenilor posibili în unele cazuri concrete. Considerăm configuraţia formată din doi electroni p echivalenţi (p^2). Ansamblul de valori pentru m_L şi m_S rezultă din tabelele de mai jos :

Tabelul IX.7.a

m_{ℓ_1}	1		0		-1	
m_{ℓ_2}	1		0		-1	
m_L	2	1	0	-1	-2	L=2
		1	0	-1		L=1
			0			L=0

Tabelul IX.7.b

m_{s_1}	1/2		-1/2	
m_{s_2}	1/2		-1/2	
m_S	1	0	-1	S=1
		0		S=0

Din acest ansamblu de valori alegem stările posibile respectînd principiul lui Pauli. Pentru $m_S=1$, $-1(m_{s_1} = m_{s_2})$ sînt posibile stările pentru care $m_{\ell_1} \neq m_{\ell_2}$ deci $m_L = 0,1,-1$ ceea ce corespunde unei stări $^3P_{0,1,2}$ (L=1; S=1; J=2,1,0). Pentru cazul $m_S=0$ $(m_{s_1} \neq m_{s_2})$ sînt posibile toate stările m_L. Rezultă $m_L=0,\pm1,\pm2 \longrightarrow L=2 \longrightarrow {}^1D_2$ şi $m_L=0 \longrightarrow L=0 \longrightarrow {}^1S_0$.

In concluzie, pentru configuraţia formată din doi electroni p echivalenţi (p^2), sînt posibile doar stările: $^3P_{2,1,0}$; $^1D_2$; $^1S_0$.

Este important de menţionat faptul că în cazul configuraţiilor formate din electroni echivalenţi, pentru o pătură căreia îi lipseşte un anumit număr de electroni pînă la completare, se obţine acelaşi ansamblu de termeni ca şi pentru o pătură care conţine acel număr de electroni. Deci pentru pături complementare una faţă de alta, în una existînd k electroni iar în cealaltă k

locuri libere, sau m-k electroni, m-fiind numărul maxim de electroni din configuraţia dată, se obţin aceeaşi termeni spectrali.

Pentru a găsi ansamblul de termeni spectrali posibili, corespunzători unei configuraţii date, putem întocmi un tabel în care trecem stările posibile ale electronilor, ţinînd seama de principiul lui Pauli. In tabel nu vom trece configuraţiile electronice care dau valori negative pentru m_L şi m_S, dar vom ţine seama de existenţa lor. Cele două proiecţii ale spinului le vom însemna prin săgeţi orientate în sus ($m_s = \frac{1}{2}$) şi în jos ($m_s = -\frac{1}{2}$). In tabelul IX.8 prezentăm stările posibile pentru o configuraţie formată din patru electroni p echivalenţi (p^4). Prezenţa stării $m_L=2$ şi $m_S=0$ indică faptul că există un termen ^1D căruia trebuie să-i corespundă încă două stări: $m_L=1$, $m_S=0$ şi $m_L=0$, $m_S=0$. Din combinaţiile rămase, starea cu $m_L=1$ şi $m_S=1$ indică prezenţa unei stări ^3P căreia trebuie să-i mai corespundă starea $m_L=0$, $m_S=1$. Din tot tabelul a mai rămas starea $m_L=0$, $m_S=0$, ceea ce indică existenţa stării ^1S. Deci pentru configuraţia cu patru electroni echivalenţi rezultă acelaşi ansamblu de termeni ca şi pentru configuraţia complementară formată din doi electroni echivalenţi, discutată mai sus.

Tabelul IX.8

m_l	m_s					
	p^4					
1	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑
0	↑	↑↓	↑↓		↑	↑↓
-1	↑	↑	-	↑↓	↓	↓
m_L	1	0	2	0	1	0
m_S	1	1	0	0	0	0
Starea configuraţiei	$^3P_{0,1,2}$		$^1D_2$			$^1S_0$

Ca exemplu de configuraţii electronice complementare putem lua carbonul ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) şi oxigenul ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$).

Pentru aceste două configuraţii, starea cu cea mai mare multiplicitate este $^3P_{0,1,2}$. Rezultă că în conformitate cu regula lui Hund, pentru carbon starea mai stabilă (starea fundamentală) este $^3P_0$ iar pentru oxigen este $^3P_2$.

Dispunerea termenilor pentru configuraţii formate din electroni echivalenţi respectă regulile formulate la configuraţiile cu electroni neechivalenţi, aceste reguli fiind respectate chiar mai riguros.

Există frecvente cazuri cînd o configuraţie electronică dată conţine atît electroni echivalenţi, cît şi un număr de electroni neechivalenţi. Termenii configuraţiilor mixte se obţin după schema folosită la configuraţiile cu electroni neechivalenţi.

$$\vec{L}' + \vec{l} = \vec{L} \quad ; \quad \vec{S}' + \vec{s} = \vec{S}$$

unde $\vec{L}'$ şi $\vec{S}'$ se referă la configuraţia formată din electroni echivalenţi iar $\vec{l}$ şi $\vec{s}$, la electronul care se adaugă.

3. Spectrul atomului de heliu

După cum s-a menţionat în paragrafele precedente, în cazul atomilor cu doi electroni optici sînt posibile două grupuri de termeni spectrali: un grup de singleţi şi altul de tripleţi. Tranziţiile dintre termenii unui sistem, fie singleţi, fie tripleţi, duc la emisia unor serii spectrale analoage seriilor atomilor metalelor alcaline ; ce obţin patru serii corespunzătoare tranziţiilor singlet - singlet şi patru corespunzătoare tranziţiilor triplet-triplet. Dăm mai jos seriile menţionate :

$$\tilde{\nu}_p = n^1S_0 - n'^1P_1 \qquad \tilde{\nu}_p = n^3S_1 - n'^3P_{0,1,2}$$
$$\tilde{\nu}_d = n^1P_1 - n'^1D_2 \qquad \tilde{\nu}_d = n^3P_{0,1,2} - n'^3D_{1,2,3}$$
$$\tilde{\nu}_s = n^1P_1 - n'^1S_0 \qquad \tilde{\nu}_s = n^3P_{0,1,2} - n'^3S_1$$
$$\tilde{\nu}_f = n^1D_2 - n'^1F_3 \qquad \tilde{\nu}_f = n^3D_{1,2,3} - n'^3F_{2,3,4}$$

Liniile spectrale obţinute în urma tranziţiilor singlet -singlet sînt simple, iar cele obţinute în urma tranziţiilor triplet -triplet sînt tripleţi simpli sau tripleţi compuşi. In fig.IX.4 şi IX.5 prezentăm structura unor linii din seria principală şi seria difuză (tranziţii triplet-triplet).

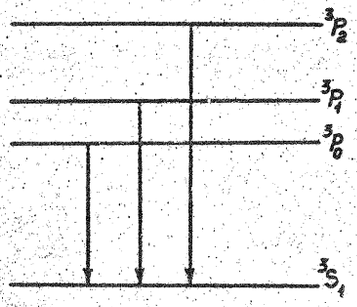


Fig.IX.4

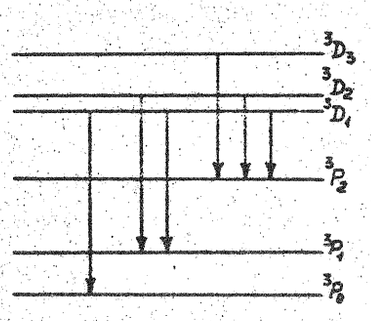


Fig.IX.5

Schiţăm în cele ce urmează tratarea atomului de heliu cu mecanica cuantică-ondulatorie.

Ecuaţia lui Schrödinger pentru atomul de heliu şi pentru ionii izoelectronici se scrie sub forma :

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left[W + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}\right]\psi = 0 \qquad \text{IX.2}$$

unde r_1 şi r_2 sînt distanţele de la nucleu la cei doi electroni

iar $r_{1,2}$ este distanţa dintre electroni. Ultimul termen din paranteză reprezintă energia de interacţiune dintre cei doi electroni. Din cauza acestui termen nu se poate folosi metoda separării variabilelor pentru rezolvarea ecuaţiei şi se recurge la metoda perturbaţiilor.

Se determină mai întîi energia şi funcţiile proprii ale sistemului neperturbat. Se neglijează deci termenul de perturbaţie ($-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}$) şi se obţine ecuaţia :

$$\Delta_1\psi^{(o)} + \Delta_2\psi^{(o)} + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left[W^{(o)} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right]\psi^{(o)} = 0 \qquad \text{IX.3}$$

Această ecuaţie se poate rezolva prin metoda separării variabilelor. Pentru aceasta luăm funcţia de undă sub forma :

$$\psi^{(o)}_{(1,2)} = \psi_a(1)\cdot\psi_b(2) \qquad \text{IX.4}$$

unde s-a notat cu (1) ansamblul coordonatelor unui electron şi cu (2) - ale celui de al doilea electron. Energia stării neperturbate este :

$$W^{(o)} = W_a + W_b \qquad \text{IX.5}$$

Inlocuind funcţia $\psi^{(o)}$ şi $W^{(o)}$ în ecuaţia IX.3 se separă variabilele şi se obţin două ecuaţii diferenţiale :

$$\Delta\psi_a(1) + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W_a + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)\psi_a(1) = 0$$
$$\Delta\psi_b(2) + \frac{2m_0}{\hbar^2}\left(W_b + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)\psi_b(2) = 0 \qquad \text{IX.6}$$

Prin a şi b s-au notat două stări arbitrar alese :

$$W^{(o)} = W_a + W_b = -\frac{m_o Z^2 e^4}{8 \varepsilon_o^2 n_a^2 h^2} - \frac{m_o Z^2 e^4}{8 \varepsilon_o^2 n_b^2 h^2} \qquad \text{IX.7}$$

Pentru a ţine seama de proprietatea de indiscernabilitate a electronilor, considerăm încă o soluţie, o altă funcţie proprie obţinută prin permutarea electronilor :

$$\psi^{(o)}_{(2,1)} = \psi_b(1)\,\psi_a(2) \qquad \text{IX.8}$$

Cu cele două funcţii IX.4 şi IX.8 putem construi alte două funcţii proprii mai generale :

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1).\psi_b(2) + \psi_a(2).\psi_b(1)\right]$$
$$\psi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1).\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\right] \qquad \text{IX.9}$$

Prima funcţie este simetrică iar a doua este asimetrică în raport cu permutarea electronilor.

Dacă considerăm starea fundamentală a atomului de heliu, $n_a = n_b = 1$, iar $\psi_a(1) = \psi_b(2)$. In aceste condiţii, a doua funcţie se anulează. Deci starea fundamentală este caracterizată de funcţia simetrică.

Dacă se ţine seama şi de interacţiunea electron-electron, energia în prima aproximaţie va fi :

$$W_S = W^{(o)} + \Delta W_S$$
$$W_{AS} = W^{(o)} + \Delta W_{AS} \qquad \text{IX.10}$$

unde corecţiile ΔW se calculează astfel :

$$\Delta W_S = \int \psi_S \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{1,2}} \psi^x_S \, d\tau_1 \, d\tau_2 = C_1 + A_1$$
$$\Delta W_{AS} = \int \psi_{AS} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{1,2}} \psi^x_{AS} \, d\tau_1 \, d\tau_2 = C_1 - A_1 \qquad \text{IX.11}$$

Cu C_1 şi A_1 s-au notat integralele :

$$C_1 = \int \psi^2_a(1)\,\psi^2_b(2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{1,2}} \, d\tau_1 \, d\tau_2$$
$$A_1 = \int \psi_a(1)\,\psi_b(2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{1,2}} \psi_a(2)\psi_b(1) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \qquad \text{IX.12}$$

iar $d\tau_1$ şi $d\tau_2$ sînt elementele de volum raportate la cei doi electroni. Ambele integrale sînt negative iar $|A_1| > |C_1|$. Rezultă :

$$W_S = W^{(o)} + C_1 + A_1 \longrightarrow W_S < W^{(o)}$$
$$W_{AS} = W^{(o)} + C_1 - A_1 \longrightarrow W_{AS} > W^{(o)} \qquad \text{IX.13}$$

Pentru o caracterizare mai completă a atomului, trebuie să ţinem seama şi de spinul electronic. Notăm funcţiile de spin cu α dacă $m_s = 1/2$ şi β dacă $m_s = -1/2$. Putem avea următoarele funcţii de spin :

$$\left.\begin{aligned}
&\varphi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \longrightarrow m_{s_1} = m_{s_2} = \tfrac{1}{2} \longrightarrow m_S = 1 \\
&\varphi_2 = \beta(1)\beta(2) \longrightarrow m_{s_1} = m_{s_2} = -\tfrac{1}{2} \longrightarrow m_S = -1 \\
&\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right] \longrightarrow m_S = 0
\end{aligned}\right\} \; S = 1$$
$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \longrightarrow m_S = 0 \longrightarrow S = 0$$

IX.14

Primele trei funcţii de undă sînt simetrice (ele nu-şi schimbă semnul la permutarea electronilor) iar ultima este asimetrică.

Funcţiile de undă care descriu stările atomului de heliu sînt :

$$\psi_1 = \psi_S \cdot \varphi_{AS} \longrightarrow \text{singlet}$$
$$\psi_2 = \psi_{AS} \cdot \varphi_S \longrightarrow \text{triplet} \qquad \text{IX.15}$$

Corespunzător acestor funcţii de undă, atomul de heliu, ca şi ceilalţi atomi cu doi electroni optici, prezintă nivele de energie cu o structură de singlet şi cu structură de triplet.

In figurile IX.6 şi IX.7 prezentăm o parte din nivelele de energie şi tranziţiile permise între aceste nivele.
Din fig.IX.7 se observă că pentru termenul ^3P nu se respectă regula intervalelor şi în plus termenul respectiv apare inversat. In acest caz, termenul $^3P_2$ este cel mai profund, apoi urmează $^3P_1$ situat mai sus doar cu 0,078 cm^{-1} iar $^3P_0$ este situat cu 0,99 cm^{-1} mai sus ca $^3P_1$. Se observă (fig.IX.6) că termenul de

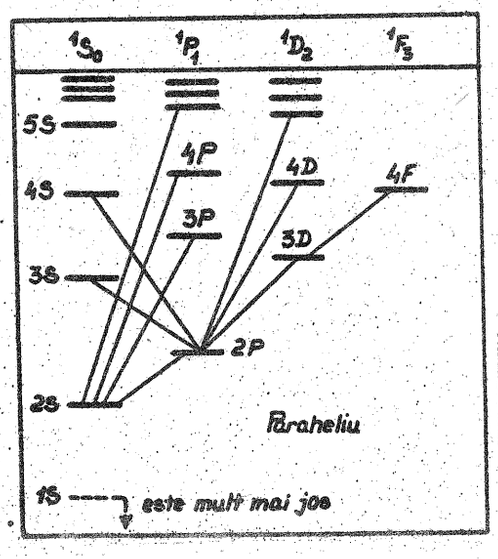


Fig.IX.6

singlet fundamental 1^1S_0 (configuraţia $1s^2$) este mult mai profund în comparaţie cu toţi ceilalţi. Excitarea celui mai profund termen de triplet $^3S_1$ (configuraţia 1s2s) necesită o energie de 19,82 eV, în timp ce energia de excitare corespunzătoare termenului de singlet $^1S_0$ este 20,61 eV. Acest lucru este justificat de faptul că electronul 1s este mai puternic legat în comparaţie cu electronul 2s. Aici este vorba de transformat o pătură completă în una incompletă, ceea ce necesită o energie apreciabilă.

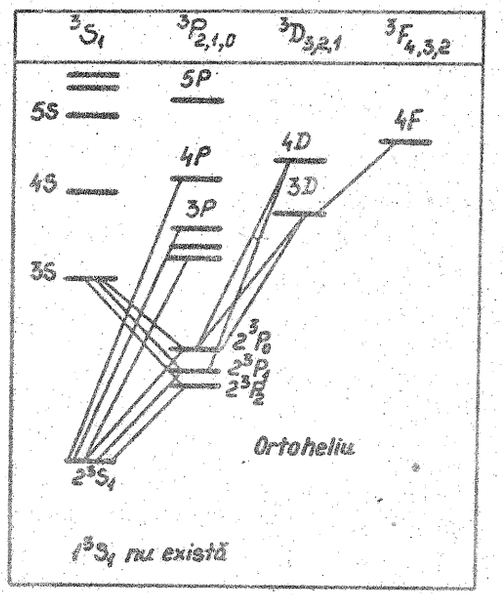


Fig.IX.7

In general termenii de triplet sînt situaţi mai jos decît cei de singlet, iar diferenţa dintre termeni se micşorează treptat o dată cu creşterea excitării. Pentru termenii D şi F această diferenţă devine practic neglijabilă.

Tranziţiile de intercombinaţie între termenii de singlet şi cei de triplet sînt foarte slabe din cauză că interac-

ţiunea spin-orbită este slabă. Se observă totuşi linia $\lambda = 591{,}44$ Å care se obţine ca urmare a tranziţiei $1s\,2p\,^3P_1 \longrightarrow 1s^2\,^1S_0$.

Din cauză că liniile de intercombinaţie practic lipsesc, spectrul heliului poate fi descompus în două sisteme de linii independente, sistemul de singleţi şi sistemul de tripleţi. Heliul în starea cu spinul $S = 0$ (sistemul de singleţi) a fost numit paraheliu, iar starea cu spinul $S = 1$ (sistem de tripleţi) a fost numit ortoheliu. Iniţial se credea că este vorba de două elemente chimice diferite. Mai tîrziu s-a stabilit însă că este vorba de două stări ale aceluiaşi element între care tranziţiile sînt foarte puţin probabile.

Lungimile de undă corespunzătoare unor tranziţii ale heliului sînt date în tabelul IX.9

Tabelul IX.9

Paraheliu		Ortoheliu	
Tranziţia	Lungimea de undă (Å)	Tranziţia	Lungimea de undă (Å)
$1^1S_0 - 2^1P_1$	584,33	$2^3S_1 - 2^3P_0$	10,829
$2^1S_0 - 2^1P_1$	20.582	$2^3S_1 - 2^3P_{2,1}$	10.830
$2^1S_0 - 3^1P_1$	5.016	$2^3P_{2,1} - 3^3S_1$	7.065,2
$2^1P_1 - 3^1S_0$	7.281	$2^3P_0 - 3^3S_1$	7.065,7
$2^1P_1 - 3^1D_2$	6.678	$2^3P_{2,1} - 3^3D_{3,2,1}$	5.875,6
$3^1D_2 - 4^1F_3$	18.693,4	$2^3P_0 - 3^3D_{3,2,1}$	5.876,0
$1^1S_0 - 2^3P_{2,1} = 591{,}44$ (linie de intercombinaţie)			

C A P I T O L U L X

S P E C T R E X

1. Caracteristicile spectrelor X de absorbţie

Spectrele X de absorbţie se deosebesc esenţial de spectrele de absorbţie optice; ele nu conţin linii ci se prezintă sub forma unor benzi continue, fiecare bandă avînd o margine bine determinată în partea lungimilor de undă mai mari, care corespunde ionizării atomului prin înlăturarea unui electron dintr-o pătură profundă.

Spectrele X de absorbţie se explică în felul următor: Un electron din pătura K, de exemplu, va putea fi înlăturat din atom dacă acesta va absorbi o radiaţie cu o energie W cel puţin egală cu energia W_k de legătură a electronului în această pătură. Dacă radiaţia incidentă are energia mai mică decît W_k, nu este posibilă scoaterea unui electron din această pătură, ceea ce dovedeşte că păturile vecine sînt complete. După cum rezultă din figura II.25, coeficientul de absorbţie se micşorează pe măsură ce energia radiaţiei creşte (λ descreşte) iar pentru anumite valori $h\nu_K$, $h\nu_L$, $h\nu_M$, ... ale energiei, are loc o creştere bruscă a absorbţiei. Determinînd poziţia acestor margini de absorbţie (discontinuităţi) în spectru, se găseşte energia de ionizare a atomului, prin înlăturarea unui electron din păturile profunde K, L, M etc.

Pentru a scrie energia unui electron dintr-o pătură oarecare, din profunzimea atomului, trebuie să ţinem seama că asupra lui acţionează atît electronii din pătura pe care se află, cît şi electronii din păturile mai profunde. Acţiunea medie a acestor electroni poate fi considerată ca acţiunea unei sarcini " $-\sigma.e$ " care este situată în centrul atomului (considerat sferic).

Acţiunea electronilor exteriori este, în medie, nulă. Putem considera deci că electronul este supus acţiunii unui nucleu care posedă sarcina $(Z-\sigma).e$. Expresia energiei electronului devine

$$W_n = -\frac{Rhc\,(Z-\sigma_i)^2}{n^2} \qquad (X.1)$$

unde prin n am notat numărul cuantic corespunzător păturii în care se află electronul. Coeficienţii de ecranare $\sigma_K, \sigma_L, \ldots \sigma$ cresc pe măsură ce trecem de la o pătură la alta, mai îndepărtată de nucleu.

Dacă un electron este extras din pătura n şi îndepărtat din atom, energia de excitare a atomului va fi

$$(h\nu)_n = -W_n = \frac{Rhc}{n^2}(Z-\sigma_i)^2 \ . \qquad (X.2)$$

Expresia (X.2) dă energia de ionizare a atomului prin scoaterea unui electron dintr-o pătură interioară, deci energia corespunzătoare marginilor de absorbţie. Termenul spectral corespunzător se scrie sub forma

$$T_n = \frac{R}{n^2}(Z-\sigma_i)^2 \ . \qquad (X.3)$$

Experienţa arată că marginile de absorbţie, cu excepţia marginii K, prezintă o structură fină; marginea K corespunzătoare celei mai mici lungimi de undă este simplă, marginea L

este triplă, marginea M cvintuplă etc. Această structură se explică prin structura fină a nivelelor de energie iar aceasta din urmă se explică, ca şi în cazul nivelelor optice, prin interacţiunea spin-orbită. Corecţia de structură fină a unui termen spectral X este dată de o relaţie asemănătoare cu cea a termenilor optici şi anume

$$\Delta T = \frac{R\alpha^2(Z-s)^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right] \qquad (X.4)$$

unde s este o constantă de ecranare diferită de σ_i. Corecţia s nu depinde de Z iar σ_i are valori mai mari decît s şi cresc odată cu creşterea numărului atomic Z . De aici se poate trage concluzia că pentru despicarea spin-orbită este esenţială ecranarea produsă de electronii interiori iar pentru energia de legătură a electronului într-o pătură dată este importantă ecranarea tuturor electronilor, deci şi a electronilor exteriori, numărul cărora, pentru o pătură dată, creşte cu creşterea lui Z. Constanta s este considerată ca o constantă a ecranării interioare iar σ_i, ca o constantă a ecranării totale.

Pentru a explica structura fină a marginilor de absorbţie, să analizăm succint stările posibile ale atomului ionizat, corespunzătoare extragerii electronului din diverse pături complete. Dacă se scoate un electron din pătura K ($n = 1$) a unui atom mai greu, atomul rămîne în starea de energie $1^2S_{1/2}$ corespunzătoare păturii incomplete 1s , cu un singur electron. Dacă electronul este scos din subpătura $2s^2$, atomul se află în starea $2^2S_{1/2}$ iar dacă este scos din subpătura completă $2p^6$, atomul se află în starea $2^2P^o_{1/2}$ sau în starea $2^2P^o_{3/2}$. În sfîrşit, dacă electronul este scos din pătura $n = 3$, atomul se poate

afla pe nivele $3^2S_{1/2}$, $3^2P^o_{1/2,3/2}$ sau $3^2D_{3/2,5/2}$. In mod analog se pot stabili nivelele posibile şi în cazul cînd electronul ar fi scos din păturile corespunzătoare lui n=4,5.. In figura X.1 prezentăm ansamblul de nivele posibile pentru atomul de argint dacă electronul este scos din diferite pături, precum şi marginile de absorbţie corespunzătoare. Rezultă că în absorbţie se obţine o margine K , trei margini L , cinci margini M etc.

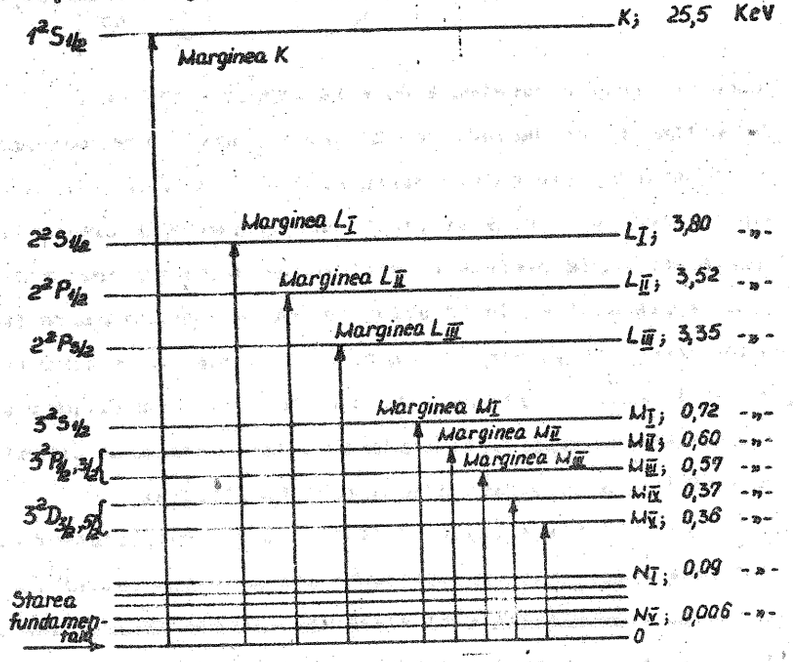


Fig.X.1

In partea dreaptă sînt date valorile energiei de ionizare exprimate în KeV.

Deoarece în acest caz sînt îndepărtaţi din atom electronii din păturile profunde, toate nivelele X sînt situate mai sus ca cele optice; nivelul X cel mai coborît coincide cu nivelul optic cel mai ridicat corespunzător înlăturării, din atom, a electronilor optici.

In spectroscopia X se foloseşte adesea, pentru exprimarea energiei, unitatea numită Rydberg (Ry), aceasta reprezentînd energia de ionizare a atomului de hidrogen

$$Ry = hcR = 13,60 \text{ eV}$$

In anexa II prezentăm energia nivelelor Roentgen K, L, M exprimate în kiloelectron-volţi pentru unele elemente întrebuinţate, mai frecvent, ca filtre pentru radiaţia X.

2. Spectre X de emisie, caracteristice

Radiaţia X se caracterizează prin lungimi de undă foarte mici, deci prin energii mari. Acest fapt, împreună cu simplitatea şi caracterul unitar al spectrelor, conduc la concluzia că radiaţia X caracteristică apare în urma excitării electronilor din păturile interioare ale atomilor, mai precis a tranziţiei atomului între două stări cu energii mari şi mult diferite. Deosebirea spectrelor X caracteristice faţă de spectrele optice este determinată de însuşi mecanismul de producere. Astfel, păturile profunde din atom sînt complete şi de aceea trecerea electronilor dintr-o pătură în alta, vecină, nu este posibilă. De obicei electronul dintr-o astfel de pătură poate fi dus, prin excitare, în una din păturile periferice sau, cel mai frecvent, îndepărtat din atom. Această ipoteză este confirmată şi de aspectul caracteristic al spectrelor X de absorbţie.

Ansamblul de linii care se emit cu ocazia tranziţiei electronilor din straturile exterioare într-un strat dat mai apropiat de nucleu, formează o serie. Dacă de exemplu, radiaţia excitatoare scoate un electron din pătura K (n = 1), atomul rămîne în starea de energie W_K . Cînd locul liber din această pătură

este ocupat de un electron din pătura L, atomul trece în starea de energie W_L, care este mai mică. Cu această ocazie se emite un foton cu energia

$$h\nu_\alpha = W_K - W_L \qquad (X.5.a)$$

Dacă locul liber din pătura K este ocupat de un electron din pătura M, atomul trece din starea de energie W_K în starea de energie W_M şi se emite un foton cu o energie mai mare

$$h\nu_\beta = W_K - W_M \qquad (X.5.b)$$

şi aşa mai departe. Aşa se explică faptul că frecvenţele din spectrul caracteristic sînt egale cu diferenţa marginilor de absorbţie.

In mod analog se explică şi emisia seriilor L, M, N, ... (Fig.X.2). In cazul cînd se scoate un electron din pătura K, se emit toate seriile spectrale posibile pentru atomul considerat. Dacă însă electronul este îndepărtat din pătura L, de exemplu, seria K nu se mai emite, dar se emit toate celelalte.

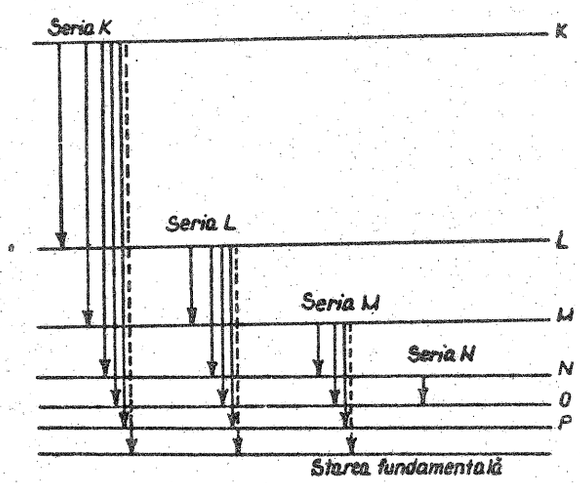


Fig.X.2

Să considerăm că electronul este scos dintr-o pătură n_i şi înlăturat din atom iar locul rămas vacant este ocupat de un electron dintr-o altă pătură n_j. Energia emisă la tranziţia

atomului între cele două stări de energie ($W_i \rightarrow W_j$) este

$$h\nu_{ij} = Rhc\left[\frac{(Z-\sigma_i)^2}{n_i^2} - \frac{(Z-\sigma_j)^2}{n_j^2}\right] \qquad (X.6)$$

iar numărul de unde corespunzător liniei emise este

$$\tilde{\nu}_{ij} = R\left[\frac{(Z-\sigma_i)^2}{n_i^2} - \frac{(Z-\sigma_j)^2}{n_j^2}\right] . \qquad (X.7)$$

Pentru prima linie din seria K numărul de unde se scrie, cu aproximaţie, sub forma

$$\tilde{\nu}_\alpha = R(Z-1)^2\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right] = \frac{3}{4}R(Z-1)^2 . \qquad (X.8)$$

Liniile din spectrul caracteristic prezintă o structură fină care poate fi explicată ţinînd seama de structura fină a nivelelor de energie între care au loc tranziţiile. In cazul radiaţiei de dipol sînt posibile tranziţiile care satisfac regulile de selecţie

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{şi} \quad \Delta j = 0, \pm 1 .$$

Aceste reguli de selecţie nu sînt însă absolute, ci uneori se observă linii care nu le satisfac.

In figura X.3 prezentăm structura fină a seriei K^{M}L din spectrul caracteristic X. Seria K este formată, pentru elementele cu număr atomic mijlociu, dintr-un ansamblu de dubleţi, deoarece nivelul K, comun tuturor liniilor, este simplu, în timp ce nivelele L, M, ... care se combină cu nivelul K la emisia acestei serii sînt duble. Pentru elementele uşoare seria K se reduce la primul dublet α_2 şi α_1 emis la tranziţiile atomului $K - L_{II}$ şi $K - L_{III}$.

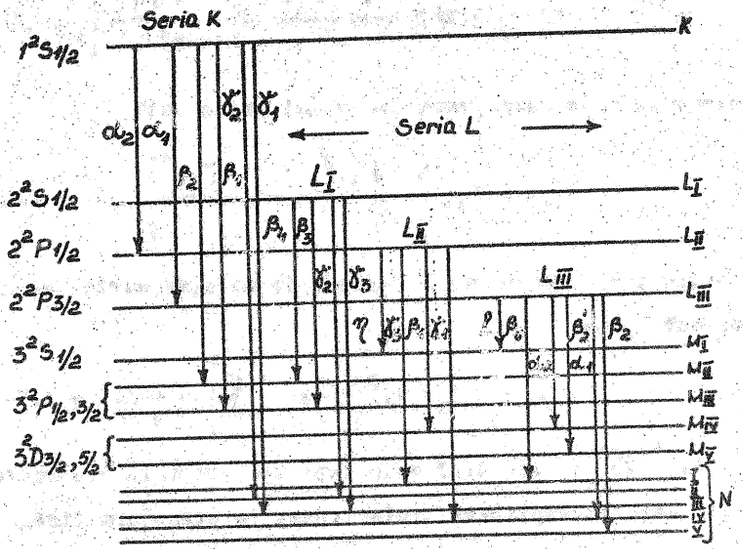


Fig.X.3

Seria L are o structură mai complexă decît seria K, deoarece în acest caz ambele nivele ale tranziţiei sînt multipleţi. Ea poate fi considerată ca fiind formată din trei subserii ale căror limite sînt definite de cele trei nivele L_I, L_{II}, L_{III}. Seriile următoare sînt de asemenea emise în urma tranziţiilor între nivele cu o structură de multipleţi şi ca urmare sînt mult mai complexe decît seria K.

In tabelul X.1 prezentăm valorile lungimilor de undă pentru liniile din seria K a argintului, iar în tabelul X.2 prezentăm primul dublet din seria K pentru cîteva elemente mai frecvent folosite în tehnicile de lucru cu radiaţia X.

Tabel X.1

	λ(Å) - seria K				
α_2	K - L_{II} ; 0,5626	β_2	K - M_{II} ; 0,4966	γ_2	K - N_{II} ; 0,4960
α_1	K - L_{III} ; 0,5582	β_1	K - M_{III} ; 0,4960	γ_1	K - N_{III} ; 0,4860

Tabel X.2

Elementul	λ_{α_2}(Å) K - L_{II}	λ_{α_1}(Å) K - L_{III}	Elementul	λ_{α_2}(Å) K - L_{II}	λ_{α_1}(Å) K - L_{III}
92^U	0,1307	0,1257	32^{Ge}	1,2554	1,2515
82^{Pb}	0,1699	0,1650	29^{Cu}	1,5412	1,5374
79^{Au}	0,1846	0,1798	27^{Co}	1,7822	1,7853
78^{Pt}	0,1899	0,1851	26^{P}	1,9360	1,9320
74^{W}	0,2134	0,2085	25^{Mn}	2,1014	2,0975
73^{Ta}	0,2198	0,2150	24^{Cr}	2,2889	2,2850
47^{Ag}	0,5626	0,5582	23^{V}	2,5022	2,4984
42^{Mo}	0,7121	0,7078	13^{Al}	8,3233	8,3219

Comparînd spectrul de absorbţie X al unui element cu spectrul său caracteristic, se constată că marginile de absorbţie sînt foarte apropiate de unele din liniile spectrului caracteristic. In general marginile de absorbţie coincid cu limitele (teoretic posibile) ale seriilor spectrale. Aceste fapte întăresc ipoteza făcută cu privire la mecanismul de emisie al spectrelor X caracteristice.

3. Legea lui Moseley

Dacă considerăm că, în primă aproximaţie, constanta de ecranare σ_i (relaţia X.3) nu depinde de Z , mărimea

$$\sqrt{\frac{T_n}{R}} = \frac{Z - \sigma_i}{n} \qquad (X.9)$$

este o funcţie liniară de Z.Această lege a fost stabilită pentru prima dată de Moseley (1913 - 1914) la spectrele X şi apoi la spectrele optice ale şirurilor izoelectronice. In figura X.4 prezentăm diagrama Moseley obţinută pentru marginile de absorbţie K, L şi M. Graficul marginii K de absorbţie este aproximativ o dreaptă. Deoarece electronii ls sînt cei mai profunzi, constanta de

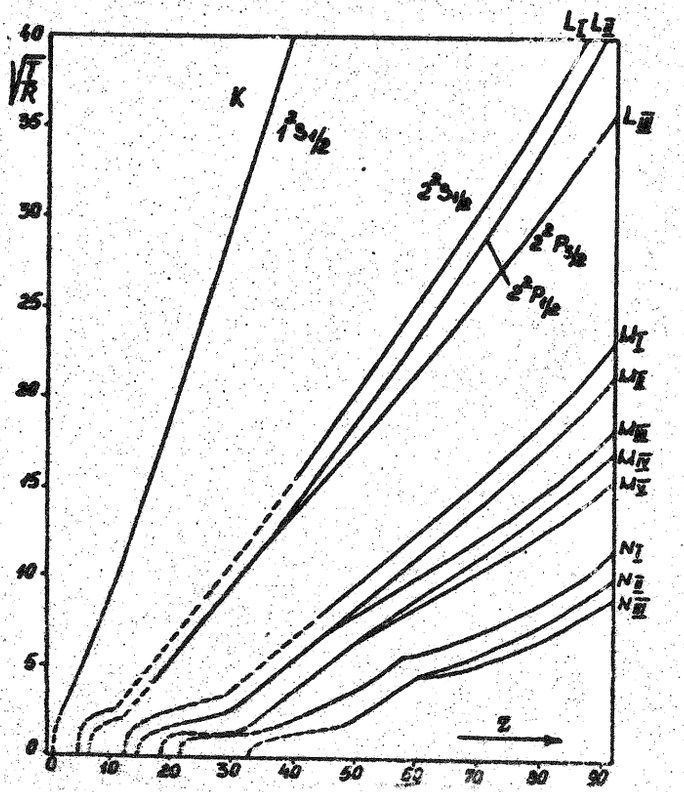


Fig.X.4

ecranare este foarte mică şi ca urmare graficul trece aproximativ prin zero. Pentru straturile exterioare,constantele de ecranare au valori mai mari, ceea ce justifică faptul că aceste grafice (L, M, N ...) nu trec prin zero. Ele se abat de la liniaritate, ceea ce dovedeşte că constantele de ecranare depind de Z .

Din figura X.4 se observă că marginilor de absorbţie L_I şi L_{II} (dubleţi de ecranare) le corespund două grafice paralele; valorile $\sqrt{T_n/R}$ corespunzătoare acestor linii diferă cu o anumită cantitate, aceeaşi pentru toate elementele. Acelaşi lucru se observă şi pentru marginile de absorbţie M_I - M_{II}, M_{IV} - M_V, N_I - N_{II} etc. Se observă, de asemenea, că pentru marginile de absorbţie L_{II}-L_{III}, M_{II} - M_{III} etc (dubleţi de spin) graficele se îndepărtează tot mai mult pe măsură ce creşte numărul atomic, în concordanţă cu teoria.

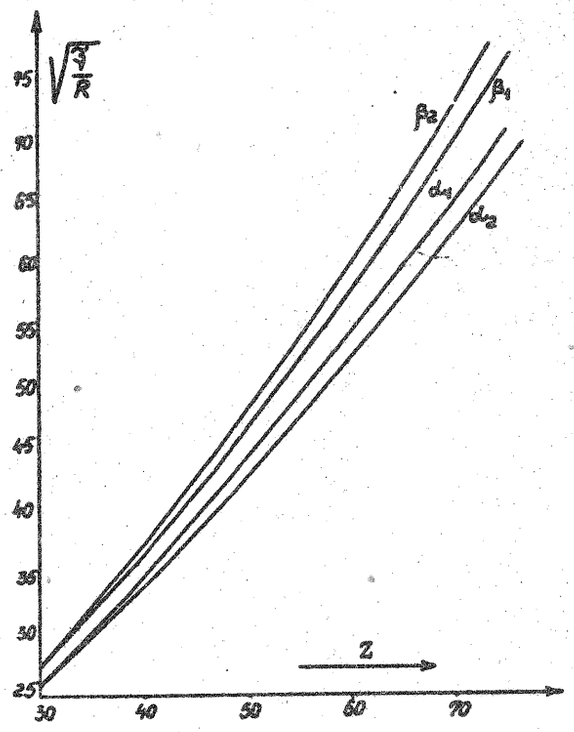


Fig.X.5

Diagrame Moseley se construiesc şi pentru liniile emise la tranziţiile între diferite nivele. In figura X.5 prezentăm graficele Moseley pentru liniile α_1 - α_2 şi β_1 - β_2 din seria K. In abscisă este trecut numărul atomic al elementelor

iar în ordonată mărimea $\sqrt{\frac{\tilde{\nu}}{R}}$, $\tilde{\nu}$ fiind numărul de undă ($\frac{1}{\lambda}$) corespunzător liniilor emise de aceste elemente. Graficele sînt foarte apropiate de niște linii drepte, prezentînd o ușoară curbură.

Legea lui Moseley a jucat un rol deosebit de important în identificarea unui mare număr de elemente și în constituirea tabelului periodic. Astfel, la constituirea tabelului periodic al elementelor de către Mendeleev, pornind de la greutățile atomice și proprietățile chimice, au rămas multe locuri goale, corespunzătoare elementelor nedescoperite încă, sau, în unele cazuri, o serie de elemente au fost așezate greșit. Greutăți mari s-au întîmpinat la așezarea elementelor din familia pămînturilor rare care au proprietăți chimice puțin diferite și ale căror greutăți atomice se cunoșteau cu destul de puțină precizie. Legea lui Moseley a înlăturat aceste dificultăți, arătînd că între hidrogen și uraniu trebuie să existe 92 de elemente diferite. Ea a arătat de asemenea, pentru prima dată, că numărul atomic este acela care determină individualitatea atomului și nu greutatea atomică. Această concluzie a fost confirmată prin descoperirea izotopilor.

Pentru determinarea numărului atomic al unui element nou, se așează substanța care conține acest element pe anticatodul unui tub de radiație X și se analizează spectrul emis, cu metode obișnuite. Spectrul obținut furnizează valoarea mărimii $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$. Folosind o diagramă Moseley trasată cu o serie de elemente cunoscute și făcînd o interpolare, se obține numărul atomic căutat.

In același scop se pot folosi și diagramele Moseley trasate pentru marginile de absorbție. Pentru aceasta se trece radiația (care prezintă un spectru continuu) dată de un anticatod prin substanța de studiat și se analizează spectrul obținut cu

un spectrograf. Pe placa fotografică, marginile (discontinuitățile) de absorbție apar ca minime de înnegrire a plăcii, foarte net limitate înspre lungimile de undă scurte. Cunoscînd marginile de absorbție pentru elementul necunoscut, putem determina numărul atomic Z făcînd și de data aceasta o interpolare pe un grafic Moseley, trasat însă cu marginile de absorbție ale unor elemente cunoscute.

4. Conversia internă a radiației X. (Efect Auger)

In afară de tranzițiile radiative ale atomului, pe care le-am discutat în paragrafele precedente, sînt posibile și tranziții neradiative. In acest caz, radiația care ar trebui să se emită la tranziția atomului dintr-o stare de energie W_i într-o altă stare W_j provoacă emisia unui alt electron dintr-o pătură exterioară care părăsește atomul cu o anumită energie cinetică. De exemplu, dacă atomul trece din starea W_K în starea W_L, energia $h\nu = W_K - W_L$ poate fi preluată de un electron din pătura L pentru extragerea căruia se consumă energia W_L. Electronul părăsește atomul cu energia cinetică

$$W_C = W_K - 2W_L \quad . \qquad (X.9)$$

Acest proces poartă numele de conversie internă și a fost descoperit de către Auger după urmele unor asemenea electroni în camera Wilson. Acești electroni se numesc electroni Auger sau electroni de conversie internă.

In general, conversia internă este posibilă dacă este satisfăcută relația:

$$W_i - W_j > W_{ionizare}$$

unde $W_i - W_j$ este variația energiei atomului ionizat cînd trece de pe nivelul W_i pe nivelul W_j iar $W_{ionizare}$ este energia de scoatere a electronului dintr-o pătură a atomului respectiv.

Conversia internă se produce cu o probabilitate mare, căci întotdeauna există electroni a căror energie de smulgere este mai mică decît energia care se pune în libertate cînd atomul, odată ionizat, suferă o tranziţie între două nivele excitate.

5. Determinarea constantei lui Planck din spectrul radiaţiei X

Din spectrele röntgen se poate determina, cu cea mai bună precizie, constanta lui Planck. In acest scop se foloseşte limita maximă a spectrului continuu, adică ν_{max} sau λ_{min}. Această limită se poate determina prin două metode : prima este metoda distribuţiei spectrale în care, cu ajutorul spectrometrului, se trasează curba de intensitate a radiaţiei X funcţie de lungimea de undă (Fig.II.21) la diferenţă de potenţial constantă aplicată tubului generator. Pentru punctul în care intensitatea este zero, este satisfăcută relaţia :

$$\frac{h\,c}{\lambda_{min}} = e\,V_o \quad \text{de unde} \quad h = \frac{e\,V_o}{c}\,\lambda_{min} .$$

Cea de a doua metodă, numită metoda izocromatei, este cea mai precisă. In acest caz se alege, cu un spectrometru etalonat, o lungime de undă care să servească drept λ_{min} şi se măsoară intensitatea radiaţiei. Menţinînd lungimea de undă constantă şi micşorînd treptat diferenţa de potenţial de accelerare, se determină V_o pentru care intensitatea radiaţiei devine zero. Precizia este mai bună dacă se trasează graficul intensităţii funcţie de diferenţa de potenţial şi se extrapolează pentru V_o.

In figura X.6 prezentăm un ansamblu de astfel de grafice.

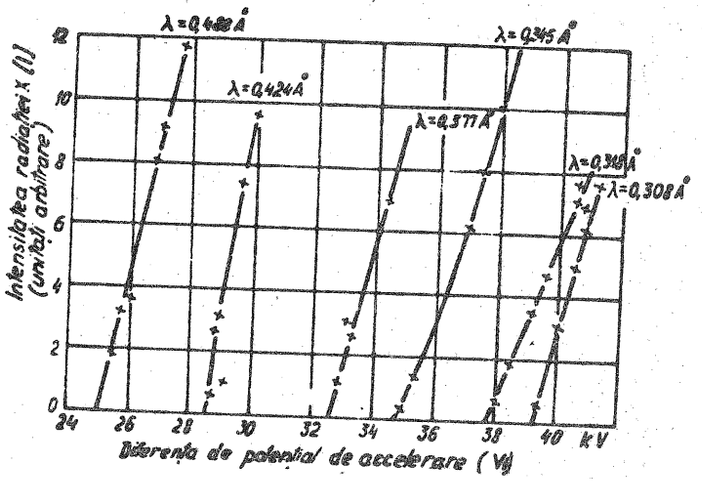


Fig.X.6

In acest caz

$$h = \frac{e\lambda_{min}}{c}$$

Denumirea de "metoda izocromatei" derivă din faptul că determinările se fac la aceeaşi lungime de undă.

C A P I T O L U L XI

INTERACTIUNEA ATOMILOR CU FASCICULE DE ELECTRONI SAU PARTICULE GRELE (ATOMI, IONI, MOLECULE)

Intr-o incintă cu gaz, la presiune scăzută, în care se produce o descărcare electrică (circulă curent), s-a pus în evidență o gamă foarte variată de procese elementare, atomice și moleculare, care joacă un rol deosebit de important în dinamica mediului gazos considerat.

Cele mai simple interacții sînt ciocnirile elastice care se caracterizează prin aceea că starea cuantică, respectiv energia internă, W_i, a particulelor care interacționează, rămîne neschimbată în urma ciocnirii ($W_{final} - W_{init} = \Delta W_i = 0$). In astfel de ciocniri se schimbă doar energia cinetică a particulelor. Frecvent se întîlnesc trei tipuri de ciocniri elastice și anume : ciocniri între electroni (e - e), între particule grele, adică atomi, ioni și molecule (A-A, A-B, A^+ B, etc) și ciocniri între electroni și particule grele (e -). Prin A^+ s-a notat o particulă grea, ionizată o singură dată.

Procesele neelastice sînt acele procese în care starea cuantică a ,cel puțin, unei particule care intră în interacțiune, se schimbă ($\Delta W_i \neq 0$); în acest sens se poate spune că în urma unei ciocniri neelastice apare cel puțin o

particulă nouă. Procesele neelastice pot fi directe sau inverse. Se numesc procese directe ciocnirile neelastice în care energia internă creşte ($\Delta W_i > 0$) pe seama scăderii corespunzătoare a energiei cinetice relative a partenerilor ciocnirii sau a absorbţiei de radiaţie electromagnetică. Menţionăm mai jos cîteva exemple de procese neelastice directe.

- excitarea şi ionizarea atomilor şi moleculelor prin ciocniri electronice

$$A + \underset{\rightarrow}{e} \longrightarrow A^* + e \qquad \text{XI.1}$$

$$A + \underset{\rightarrow}{e} \longrightarrow A^+ + e + e$$

- excitarea şi ionizarea atomilor şi moleculelor prin ciocnire cu ioni pozitivi

$$\underset{\rightarrow}{A^+} + B \longrightarrow A^+ + B^* \qquad \text{XI.2}$$

$$\underset{\rightarrow}{A^+} + B \longrightarrow A^+ + B^+ + e$$

- fotoexcitare şi fotoionizare

$$h\nu + A \longrightarrow A^* \qquad \text{XI.3}$$

$$h\nu + A \longrightarrow A^+ + e$$

In exemplele de mai sus şi cele ce vor urma, se folosesc următoarele simboluri :

e - electron lent

$\underset{\rightarrow}{e}$ - electron rapid

A^*, B^* - atomi excitaţi

A^+, B^+ - atomi simplu ionizaţi

$\underset{\rightarrow}{A^+}$ - ion pozitiv cu energie cinetică mare

A, B - atomi în stare fundamentală

Spre deosebire de procesele neelastice directe, procesele inverse se caracterizează prin scăderea energiei interne în urma ciocnirii ($\Delta W_i < 0$) deci printr-o degajare de energie sau prin transferul acestei energii în energia cinetică a particulelor rezultate din ciocnire. Astfel de procese sînt:

- accelerarea electronului prin ciocniri cu atomul excitat (ciocniri de specia a doua)

$$A^* + e \longrightarrow A + \underset{\rightarrow}{e} \qquad \text{XI.4}$$

- recombinare radiativă ion-electron

$$A^+ + e \longrightarrow A + h\nu \qquad \text{XI.5}$$

- captură radiativă a electronului de către un atom sau o moleculă neutră

$$A + e \longrightarrow A^- + h\nu \qquad \text{XI.6}$$

etc.

In paragrafele următoare ne vom opri, în special, la ciocnirile neelastice.

1. Secţiunea eficace de ciocnire

Pentru caracterizarea unui proces elementar de interacţiune a unei particule date cu o altă particulă, se foloseşte mărimea numită secţiune eficace. In cele ce urmează vom da o definiţie generală acestei mărimi. In acest scop să considerăm, de exemplu, un fascicul monocinetic de electroni, de concentraţie n_e şi viteză v, care se deplasează pe distanţa $dx = v \cdot dt$ într-un gaz atomic sau molecular de concentraţie N. In urma ciocnirilor suferite de electroni cu atomii sau moleculele, pe distanţa dx, concentraţia electronilor din

fasciculul incident va înregistra o scădere :

$$d n_e = - N n_e \sigma dx \quad . \qquad XI.7$$

Probabilitatea de ciocnire a electronilor cu atomii sau moleculele se defineşte prin raportul :

$$\frac{d n_e}{n_e} = - N \sigma dx \quad . \qquad XI.8$$

Mărimea σ, cu dimensiunea unei arii, se numeşte secţiune eficace atomică sau moleculară de ciocnire. Interacţiunea are loc ca şi cum fiecare atom sau moleculă ar prezenta la ciocnire, o secţiune transversală efectivă σ. Integrînd relaţia XI.8 şi punînd condiţia iniţială

$$t = t_o \longrightarrow x = 0 \longrightarrow n_e = n_e(0) \qquad XI.9$$

se obţine legea de atenuare a fasciculului de electroni ca urmare a împrăştierii elastice şi neelastice în gazul atomic sau molecular care serveşte drept ţintă :

$$n_e(x) = n_e(0) \cdot \exp(- N \sigma x) \quad . \qquad XI.10$$

Inmulţind relaţia XI.10 cu sarcina electronului e şi cu viteza v, se obţine densitatea de curent funcţie de distanţă

$$i_x = i_o \exp (- N \sigma x) \quad . \qquad XI.10.a$$

Această funcţie se foloseşte frecvent la măsura secţiunii eficace σ.

Dar $\frac{1}{N\sigma} = \ell$ este drumul liber mijlociu, deci relaţia XI.10 se mai poate scrie şi sub forma :

$$n_e(x) = n_e(0) \exp \left(- \frac{x}{\ell} \right) \qquad XI.10.b$$

Mărimea

$$\Sigma = \frac{1}{\ell} = \sigma N \qquad XI.11$$

reprezintă secţiunea eficace de ciocnire a tuturor atomilor sau moleculelor din unitatea de volum, adică numărul mediu de ciocniri suferite de un electron pe unitatea de lungime a parcursului său. Deoarece această mărime depinde de concentraţia N a particulelor ţintă, ea este dată, de obicei, pentru condiţii standard de presiune şi temperatură şi anume se defineşte "probabilitatea" de ciocnire :

$$P_c = N_1 \sigma \qquad XI.12$$

unde $N_1 = 3,54.10^{22}$ atomi/m^3 este concentraţia gazelor la $T = 273$ K şi $p = 1$ torr.

Natura proceselor care au loc la interacţiunea electronilor cu gazul atomic sau molecular este, în mare măsură, funcţie de energia cinetică a electronilor din fascicul. Dacă aceasta este mai mică decît diferenţe dintre prima stare excitată a atomului şi starea fundamentală, la interacţie electron-atom poate avea loc doar o ciocnire elastică. Dacă energia electronilor depăşeşte această valoare critică, poate avea loc excitarea atomilor gazului. Notăm cu σ_j secţiunea eficace de excitare a stării j, cu σ_i secţiunea eficace de ionizare a atomilor prin ciocnire cu electronii din fascicul şi cu σ_a secţiunea eficace de ataşare electronică (formarea ionilor negativi). Secţiunea eficace totală la interacţia electron-atom se poate scrie ca o sumă de secţiuni parţiale corespunzătoare diferitelor procese :

$$\sigma = \sigma_o + \sum_j \sigma_j + \sigma_i + \sigma_a \qquad XI.13$$

unde prin σ_o s-a notat secţiunea eficace a ciocnirii elastice.

In general, aceste mărimi depind de viteza v a electronilor.

Relaţia XI.13 se mai poate scrie şi sub forma :

$$\sigma(v) = P_o(v)\,\sigma(v) + \sum_j P_j(v)\,\sigma(v) + P_i(v)\,\sigma(v) + P_a(v)\,\sigma(v) \qquad \text{XI.13.a}$$

unde funcţiile $P_o(v)$, $P_j(v)$, $P_i(v)$ şi $P_a(v)$ reprezintă, respectiv probabilitatea ciocnirii elastice, probabilitatea de excitare a atomului în starea j, probabilitatea de ionizare şi probabilitatea de formare a ionilor negativi prin ataşare electronică

Dacă electronii din fasciculul incident au o energie suficient de mare, pot avea loc şi ionizări multiple ale atomilor şi moleculelor. In aceste condiţii se defineşte „secţiunea aparentă de ionizare":

$$\sigma_i^{ap} = \sigma_i^{(1)} + \sigma_i^{(2)} + \ldots \qquad \text{XI.14}$$

unde $\sigma_i^{(1)}$ este secţiunea eficace pentru prima ionizare, $\sigma_i^{(2)}$ secţiunea eficace pentru o ionizare dublă etc. In general, probabilitatea ionizării simple este mult mai mare decît cea a ionizării multiple de aceea, de multe ori, $\sigma_i^{ap} \simeq \sigma_i^{(1)}$.

Să analizăm, în continuare, împrăştierea unghiulară a electronilor după ciocnire. Distribuţia unghiulară a electronilor de către atomii cu care interacţionează, consideraţi fixi, depinde, în general, de energia de interacţiune electron-atom; vom preciza această distribuţie cu ajutorul noţiunii de secţiune eficace diferenţială. Considerăm un fascicul de electroni, monocinetici, adică avînd toţi aceiaşi viteză v. Dacă n_e este numărul de electroni din unitatea de volum, numărul de electroni care trec prin unitatea de arie a unei suprafeţe perpendiculară pe $\vec{v}$, pe secundă, este

$$j_e = n_e \cdot v \qquad \text{XI.15}$$

Fasciculul de electroni este dirijat spre o ţintă A

(atom, moleculă) cu masa foarte mare, în raport cu cea a electronului astfel încît poate fi considerată fixă. După ciocnire, electronii vor fi deviaţi sub diferite unghiuri faţă de direcţia iniţială (figura XI.1). Numărul de particule care, pe secundă, au direcţia vitezei lor conţinută în unghiul solid $d\Omega$, se poate scrie sub forma :

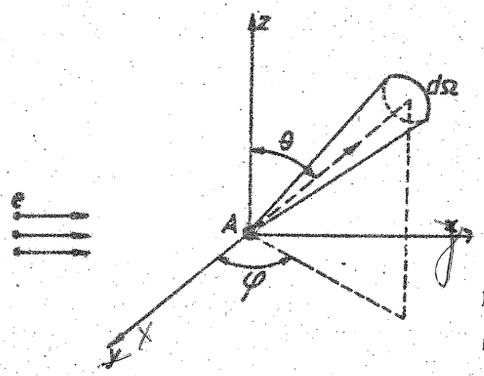


Fig.XI.1

$$dN(\theta,\varphi) = j_e\,\sigma(\theta,\varphi)\,d\Omega \,. \qquad \text{XI.16}$$

Mărimea $\sigma(\theta,\varphi)d\Omega$ se numeşte secţiune eficace diferenţială, $\sigma(\theta,\varphi)$ avînd dimensiunea unei suprafeţe şi putînd fi interpretată ca o secţiune diferenţială de împrăştiere în unitatea de unghi solid. Secţiunea eficace totală se obţine integrînd, după toate direcţiile din spaţiu, secţiunea eficace diferenţială :

$$\sigma = \int \sigma(\theta,\varphi)\,d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sigma(\theta,\varphi)\,\sin\theta\,d\varphi\,d\theta \,. \qquad \text{XI.17}$$

Experimental, fasciculul de electroni cade pe un număr mare de atomi. Notăm cu N_A numărul de particule A din unitatea de volum. In acest caz, numărul de ciocniri între electroni şi particulele A, pe secundă şi pe unitatea de volum, va fi :

$$\Delta N_A = N_A\, j_e\, \sigma = N_A\, n_e\, v\, \sigma \,. \qquad \text{XI.18}$$

Numărul de electroni deviaţi este egal cu numărul de ciocniri cu atomii gazului numai dacă densitatea acestuia este suficient de mică pentru ca numărul ciocnirilor multiple să fie neglijabil.

2. Excitarea şi ionizarea atomilor prin ciocniri electronice

Dintre procesele elementare neelastice care au loc într-o incintă în care se produce o descărcare electrică în gaze, rolul cel mai important îl au procesele de excitare şi de ionizare a particulelor din gaz, prin ciocniri electronice. In aceste procese, electronul interacţionează cu un atom sau o moleculă şi îi cedează o anumită cantitate de energie (cinetică). Ca urmare, sistemul atomic trece într-o stare excitată sau chiar pierde un electron devenind ion pozitiv. Probabilitatea de a se realiza aceste procese depinde mult de energia cinetică a electronului, deci de viteza lui.

Notăm prin $\sigma_{n,m}(v)$ secţiunea eficace a procesului de excitare a unui atom din starea n în starea m ca urmare a unei ciocniri cu un electron a cărui viteză este v. Riguros, ar trebui să avem în vedere viteza relativă a particulelor care interacţionează. Diferenţa mare între masa electronului şi cea a atomului justifică aproximarea vitezei relative a particulelor prin viteza electronului. In unitate de timp, electronul va parcurge o distanţă egală numeric cu v şi va interacţiona cu fiecare din atomii conţinuţi în volumul $v\,\sigma_{n,m}(v)$. Dacă N_n este numărul de atomi pe nivelul n, în unitatea de volum, numărul de ciocniri realizate de un electron în unitatea de timp va fi $N_n\, v\, \sigma_{n,m}(v)$. Dacă în unitatea de volum există n_e electroni iar $F(v)$ este funcţia de distribuţie a electronilor după viteze, numărul, pe unitatea de volum, a electronilor a căror viteze sînt cuprinse în intervalul de la v la $v + dv$, va fi $n_e F(v)\, dv$. Inmulţind acest număr cu numărul de ciocniri realizate de un singur electron în unitatea de timp şi integrînd

în raport cu vitezele electronilor, găsim numărul de tranziţii $n \longrightarrow m$ în unitatea de timp şi pe unitatea de volum :

$$N_{n\longrightarrow m} = N_n \cdot P_{n,m} \qquad \text{XI.19}$$

unde

$$P_{n,m} = n_e \int_{v_0}^{\infty} \sigma_{n,m}(v)\, F(v)\, v\, dv \qquad \text{XI.20}$$

este probabilitatea procesului considerat, pe unitatea de timp, raportată la un eveniment de ciocnire iar v_0 este viteza minimă pentru care tranziţia $n \longrightarrow m$ este energetic posibilă. Dacă $\Delta W = W_m - W_n$, unde W_m şi W_n sînt energiile corespunzătoare nivelelor n şi m ale atomului excitat, satisface condiţia :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \Delta W$$

rezultă

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\Delta W}{m}} \qquad \text{XI.21}$$

Secţiunea eficace $\sigma_{n,m}(v)$ se calculează utilizînd teoria perturbaţiilor în aproximaţia lui Born [x] :

$$\sigma_{n,m} = 2\pi \int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{n,m}}{d\Omega} \sin\theta\, d\theta \qquad \text{XI.22}$$

unde

$$d\sigma_{n,m} = \frac{m^2}{2\pi^2 \hbar^4} \left| \int U_{m,n}(r) \exp\left[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r} \right] dr \right|^2 d\Omega \qquad \text{XI.23}$$

este secţiunea eficace diferenţială a procesului de excitare considerat (formula lui Born). In relaţia XI.23 mărimile $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$ sînt vectorii de undă care caracterizează starea electronului înainte de ciocnire şi respectiv, după ciocnire, iar

[x] A. Messiah - Mecanică cuantică, vol. II, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1974, capitolul XIX

$$U_{m,n}(r) = \int \psi_m^* U \psi_n \, dV$$

unde U reprezintă cîmpul de forţe pe care are loc difuzia electronului iar ψ_m şi ψ_n sînt funcţiile de undă care descriu stările atomului înainte şi după ciocnire.

Determinările experimentale au arătat că, pentru $v \gg v_0$, secţiunile eficace calculate în aproximaţia lui Born, sînt în bună concordanţă cu cele determinate experimental. In figura XI.2 sînt prezentate graficele care descriu variaţia secţiunii eficace de excitare a atomilor de hidrogen din starea 1S în starea 2P şi a atomilor de heliu din starea 1^1S în 3^1P, în funcţie de energia electronilor. Curbele experimentale sînt trasate cu linii continue iar curbele calculate, cu linii întrerupte.

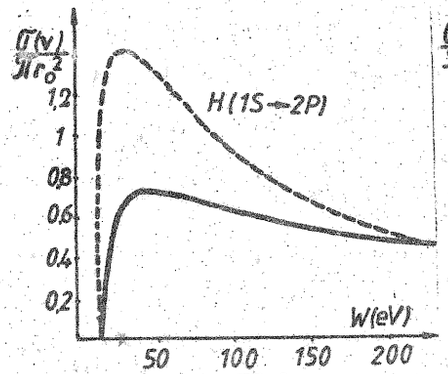


Fig.XI.2.a

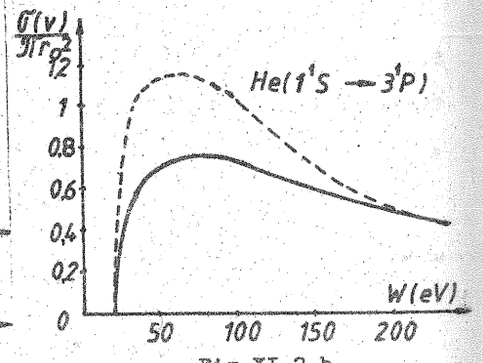


Fig.XI.2.b

In ordonată s-a pus raportul între secţiunea eficece $\sigma(v)$ şi cantitatea πr_0^2 unde r_0 este raza clasică a electronului.

Din grafice se observă că secţiunile eficace de excitare cresc liniar în apropierea pragului de energie $W_c^{(0)}$ a electronului, ating un maxim şi descresc pentru energii mari ale acestora. Această descreştere a secţiunii eficece cu creşterea energiei electronilor urmează anumite legi în funcţie de natura tranziţiei considerate (tranziţie optic permisă, optic "interzisă" care se produce fără modificarea multiplicităţii, optic

"interzisă" care comportă o modificare a multiplicităţii etc).

Probabilitatea de ionizare a atomilor prin ciocniri electronice este descrisă cu ajutorul unei expresii analoagă cu XI.20, în care secţiunea eficace de excitare $\sigma_{n,m}(v)$ este înlocuită cu secţiunea eficace de ionizare $\sigma_i(v)$. In figura XI.2.c prezentăm secţiunea eficace de ionizare a atomilor de hidrogen din starea fundamentală (1S). Se observă că, din punct de vedere calitativ, curbele, teoretică şi experimentală, prezintă aceiaşi alură.

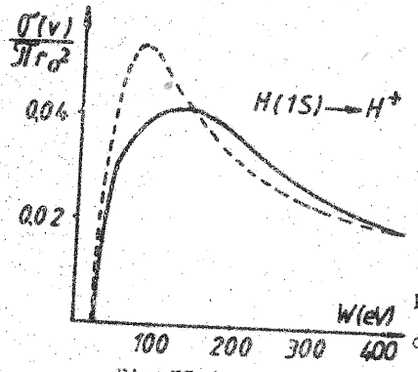


Fig.XI.2.c

Pentru determinarea secţiunii eficace de excitare şi ionizare a atomilor prin ciocniri electronice, s-au elaborat un număr mare de metode experimentale, variate prin principiul de măsură [x]. Multe din aceste metode folosesc, pentru determinarea secţiunilor eficace de excitare, măsurarea intensităţii liniilor spectrale corespunzătoare diverselor tranziţii, pentru o densitate de curent dată a fasciculului electronic incident. Astfel, dacă se asigură condiţii experimentale pentru ca ciocnirile electronice cu atomii excitaţi să fie neglijabile şi să nu aibă loc ciocniri atom-atom excitat cu transfer de excitare, viteza de variaţie a concentraţiei atomilor excitaţi pe un nivel oarecare se poate scrie sub forma :

$$\frac{d N_j}{dt} = N \sigma_j v n_e + \sum_i A_{ij} n_i - n_j \sum_k A_{jk} \qquad \text{XI.24}$$

unde N este concentraţia atomilor neutri, n_e concentraţia

[x] Hand.Phys., vol.XXXVI, S.Flügge, 1956, p.307

electronilor din fascicul, iar v viteza acetora; primul termen din membrul al doilea reprezintă numărul de tranziţii din starea fundamentală pe nivelul j, pe secundă şi pe unitatea de volum, produse prin ciocniri electronice; al doilea termen reprezintă tranziţiile spontane de pe nivelele superioare pe nivelul j, iar al treilea termen, tranziţiile spontane de pe nivelul j pe nivelele inferioare k. Dacă în incinta în care au loc ciocnirile se realizează un regim staţionar, înseamnă că $\frac{dN_j}{dt} = 0$.

Numărul de cuante cu frecvenţa corespunzătoare tranziţiei j-k, emise pe secundă şi pe unitate de volum, este :

$$I_{jk} = A_{jk}\, n_j \qquad \text{XI.25}$$

şi în mod similar, pentru tranziţiile i-j,

$$I_{ij} = A_{ij}\, n_i \qquad \text{XI.25.a}$$

Avînd în vedere că intensitatea curentului electronic este $i = e\, v\, n_e$, relaţia XI.24, în regim staţionar, devine :

$$\frac{d N_j}{dt} = N \sigma_j \frac{i}{e} + \sum_i I_{ij} - \sum_k I_{jk} = 0 \qquad \text{XI.26.a}$$

de unde :

$$\sigma_j = \frac{e}{iN} \left[\sum_k I_{jk} - \sum_i I_{ij} \right] \qquad \text{XI.26}$$

Se observă că dacă tranziţiile de pe nivelele superioare sînt neglijabile, avem $\sigma_j \sim I_{jk}$.

Valorile absolute ale intensităţii I_{jk} se exprimă, de obicei, prin secţiunea eficace $\sigma_{j,k}$:

$$I_{j,k} = N \sigma_{j,k}\, v\, n_e \qquad \text{XI.27}$$

Dar, în majoritatea cazurilor, între σ_j şi σ_{jk} există o proporţionalitate ($\sigma_j \sim \sigma_{j,k}$), factorul de proporţionalitate putînd fi calculat.

Se cunosc mai multe metode pentru determinarea secţiunilor eficace de excitare şi ionizare ale atomilor prin ciocniri electronice. Una din ele, realizată de Franck şi Hertz, a fost prezentată în capitolul III al acestui curs. Prezentăm mai jos metoda lui Hanle şi colab. care au studiat excitarea vaporilor de mercur prin bombardare cu electroni avînd energia peste 60 eV. Schema de principiu a acestei metode este prezentată în figura XI.3. Electronii emişi de catodul C, acoperit cu un oxid, sînt

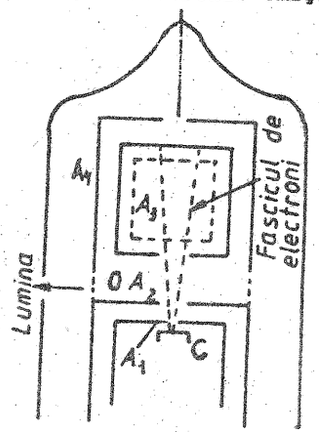


Fig.XI.3

acceleraţi la un potenţial de aproximativ 80 volţi şi trec prin fanta electrodului A_1. Ei sînt apoi frînaţi pînă la tensiunea de lucru prin aplicarea unui potenţial potrivit pe electrodul A_2. Spaţiul dintre electrodul A_2 şi cilindrul Faraday A_3 constituie camera de ciocniri. A_3, folosit pentru colectarea fasciculului electronic, este menţinut la acelaşi potenţial ca şi A_2. El este ecranat în interior cu o plasă de sîrmă subţire pentru a împiedica intrarea electronilor secundari, sau a electronilor reflectaţi în incinta O. Intreg sistemul de electrozi este închis într-un cilindru de metal A_4 conectat electric la A_2.

Lumina emisă la dezexcitarea atomilor excitaţi prin bombardament electronic, în incinta O, trece prin sticla tubului în care sînt montaţi electrozii şi apoi este studiată spectral

folosindu-se o tehnică de filtrare. Intensitatea diferitelor linii spectrale este măsurată cu ajutorul unei fotocelule. Măsurătorile absolute sînt făcute prin comparaţie cu o lampă de mercur standard.

Măsurătorile absolute ale lui Hanle şi Schaffernicht au fost folosite de mai mulţi cercetători ca bază a măsurătorilor lor în alte gaze. Thieme a intreprins cercetări sistematice pentru heliu, mercur şi azot folosind un sistem de electrozi similar cu cel prezentat mai sus dar pentru analiza spectrală a radiaţiei emise s-a folosit un spectrograf iar intensităţile relative ale liniilor au fost măsurate cu un microfotometru. In figura XI.4 prezentăm cîteva funcţii de excitare pentru unele linii ale heliului, obţinute de Thieme.

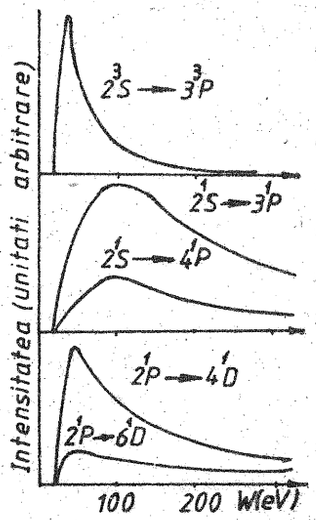


Fig.XI.4

In continuare prezentăm o metodă de determinare a secţiunii eficace de ionizare a atomilor prin bombardament electronic realizată de Funk. Schema de principiu este dată în figura XI.5. Fasciculul atomic este obţinut prin încălzirea metalelor în cuptorul O şi delimitat de deschiderea D. El este colectat de electrodul colector al unei cuşti Faraday (F) şi răcit cu o capcană cu aer lichid T. Fasciculul electronic furnizat de sursa C traversează fasciculul atomic sub un unghi drept şi este colectat în P. Ionii pozitivi produşi trec în cuşca F care este conectată la un electrometru cu care se poate măsura curentul

ionic. Măsurînd, pe de o parte, intensitatea fasciculului electronic iar, pe de altă parte, curentul ionic captat de cilindrul Faraday, se determină secţiunea eficace de ionizare.

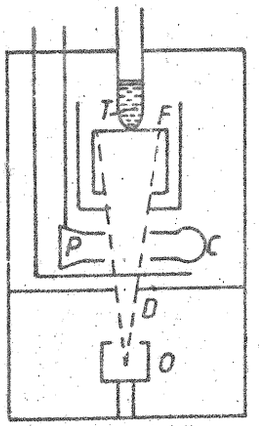


Fig.XI.5

In experienţe de acest gen apar unele dificultăţi care se datoresc ionizării gazului rezidual în regiunea exterioară a fasciculului atomic. O metodă care reduce substanţial efectul de fond dat de aceste ionizări a fost realizată de Boyd şi Green. Fasciculul atomic este întrerupt, în mod periodic, astfel încît curentul de ioni pozitivi variază cu aceiaşi perioadă şi este măsurat cu un amplificator selectiv adecvat.

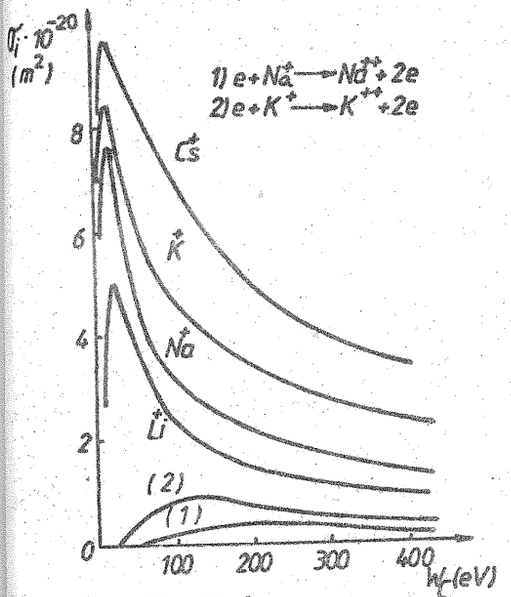


Fig.XI.6

Pentru determinarea secţiunii eficace a proceselor de ionizare multiplă ($\sigma_i^{(1)}$, $\sigma_i^{(2)}$, $\sigma_i^{(3)}$... etc), se extrag ionii din camera de ciocniri cu ajutorul unui cîmp electric şi se analizează, după raportul $\frac{e}{M}$, cu ajutorul spectrografelor de masă. In fig.XI.6 prezentăm variaţia secţiunii eficace de ionizare, simplă şi dublă, în funcţie de energia electronilor, pentru atomii unor metale alcaline.

3. Excitarea şi ionizarea atomilor prin ciocniri cu particule grele (atomi şi ioni)

Din legile de conservare a energiei şi impulsului rezultă că excitarea sau ionizarea atomului, în urma ciocnirii cu o particulă rapidă, este posibilă numai dacă este îndeplinită condiţia :

$$W \geqslant \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot e\,U \qquad \text{XI.28}$$

în care W şi m_1 sînt energia şi masa particulei rapide, U este potenţialul de excitare sau ionizare şi m_2 este masa particulei care interacţionează cu particula rapidă. Dacă particula rapidă este electronul ($m_1 = m_e \ll m_2$), condiţia XI.28 devine $W \geqslant e\,U$. In cazul ciocnirii unui atom cu un ion sau un alt atom, masele m_1 şi m_2 sînt comparabile; din relaţia XI.28 rezultă că ionizarea sau excitarea este posibilă dacă $W \geqslant 2\,eU$. Experienţele de ionizare a gazului cu atomi neutri, rapizi, au confirmat valabilitatea acestor condiţii. In experienţele cu ciocniri ion-atom, energia maximă a ionilor, necesară pentru excitare sau ionizare, s-a dovedit a fi mai mare decît $2\,eU$.

Secţiunile eficace pentru procesul de excitare şi ionizare prin ciocniri cu particule grele (ioni, atomi neutri), la energii mici, sînt mult mai reduse decît secţiunea corespunzătoare acestor procese prin ciocnire cu electroni. Această diferenţă între secţiunile eficace se explică prin faptul că vitezele electronilor şi a particulelor grele sînt mult diferite. In cazul cînd excitarea se face cu electroni rapizi, asupra electronului din atom acţionează un cîmp electric care se schimbă rapid. Această variaţie bruscă a cîmpului electric poate fi

urmată de o schimbare a nivelului energetic al electronului din atom. In cazul unui ion însă, cîmpul electric pe care, acesta, îl exercită asupra electronului din atom, se schimbă încet. Acest cîmp electric, lent variabil, modifică energia nivelului pe care electronul continuă însă să rămînă; se produce deci numai o deformare a acestui nivel. La îndepărtarea ionului, nivelul deformat revine la starea sa iniţială. Rezultă că, în acest caz, probabilitatea de excitare şi de ionizare este foarte mică. Dacă însă vitezele ionului şi electronului sînt de acelaşi ordin de mărime, aceste probabilităţi trebuie să fie şi ele de acelaşi ordin.

Experienţa arată că ciocnirile atomilor neutri au o probabilitate de excitare sau de ionizare mai mare decît cele ale ionilor. Un atom are un cîmp electric care descreşte mult mai rapid cu distanţa decît cîmpul electric al unui ion. Deci, la ciocnirea a două particule neutre, interacţiunea durează un timp mult mai scurt decît în cazul ionului, de unde urmează că, în acest caz condiţiile pentru excitare sau ionizare sînt mai favorabile. (aceste consideraţii sînt valabile numai pentru energii relativ reduse). In figura XI.7 prezentăm secţiunea eficace de ionizare a atomilor de argon pentru diferiţi ioni proiectil; pentru comparaţie, punctat, este reprezentată secţiunea de ionizare prin ciocniri electronice. Se observă că spre deosebire de ciocnirea

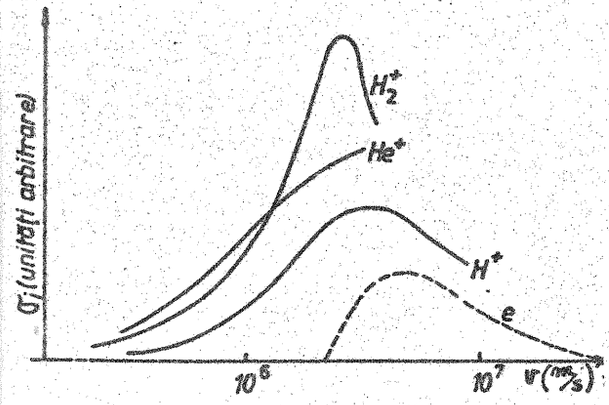


Fig.XI.7

neelastică a electronilor a cărei secţiune eficace de ionizare atinge maximul în domeniul energiilor de ordinul zecilor sau sutelor de electronvolţi, în cazul ciocnirilor cu particule grele secţiunea eficace corespunzătoare atinge acest maxim în intervalul $10^4 - 10^6$ eV. In scara vitezelor, maximul corespunde, cu aproximaţie, la aceiaşi viteză, de ordinul a 10^6-10^7 m/s.

In figura XI.8 sînt date secţiunile eficace de excitare a unui atom de heliu din starea 1^1S în starea 3^1P pentru cazul excitării prin electroni (curba trasată punctat) şi prin atomi de hidrogen (curba trasată continuu) în funcţie de energia relativă a particulelor care interacţionează. Şi din acest grafic rezultă că excitarea unui atom prin transferul unei părţi din energia cinetică a unui alt atom este mai puţin eficace decît excitarea obţinută prin ciocniri electron-atom.

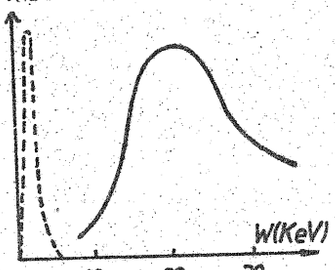


Fig.XI.8

Să notăm prin $\sigma_{n,m}(v)$ secţiunea eficace a procesului de excitare a atomului de tip A din nivelul n pe un nivel m ca urmare a ciocnirii cu un atom de tip B; v este viteza mişcării relative a particulelor care se ciocnesc. Starea cuantică a atomului de tip B o presupunem neschimbată după ciocnire. Numărul de tranziţii $n \longrightarrow m$ pe unitate de timp şi pe unitate de volum, se determină cu ajutorul relaţiei (analoagă cu relaţia XI.19) :

$$N_{n \longrightarrow m} = N^B N_n^A \int_{v_0}^{\infty} \sigma_{n,m}(v)\, F(v)\, v\, dv \qquad \text{XI.29}$$

unde N^B este numărul de atomi de tip B pe unitate de volum, N_n^A acelaşi număr pentru atomii de tip A pe nivelul n, F(v)

este probabilitatea pentru ca atomul de tip B să aibă viteza v în raport cu atomul de tip A iar v_0 este pragul vitezei relative. Rezultatele experimentale arată că v_0 trebuie să fie de ordinul de mărime a vitezei electronului din păturile exterioare ale atomilor. In cazul ciocnirilor electronice această condiţie este realizată pentru energii ale electronului incident egală cu energia de excitare sau de ionizare a atomilor în timp ce, în cazul ciocnirilor atom-atom, ea este satisfăcută pentru energii de prag de circa 100 de ori mai mari ca energia de excitare sau de ionizare.

4. Ciocniri de genul al doilea (ciocniri inverse)

In paragrafele precedente am prezentat succint ciocnirile neelastice în urma cărora energia cinetică a particulei proiectil se transformă, parţial, în energia internă a uneia sau a ambelor particule care participă la ciocnire. In paragraful de faţă ne vom referi la ciocnirile în urma cărora energia internă a particulei ţintă se transformă în energie cinetică şi internă a particulei proiectil. Un astfel de exemplu îl constituie dezexcitarea atomului metastabil la ciocnirea cu un electron a cărui energie cinetică creşte sau la ciocnirea cu alţi atomi care pot fi astfel excitaţi sau ionizaţi. In figura XI.9 prezentăm una din experienţele prin care s-au pus în evidenţă ciocnirile neelastice de genul al doilea care duc la creşterea vitezei electronilor liberi în gaz. Electronii emişi de un catod cald C şi accelerati de cîmpul electric dintre C şi grila G_1, ajung în spaţiul dintre grilele G_1 şi G_2.

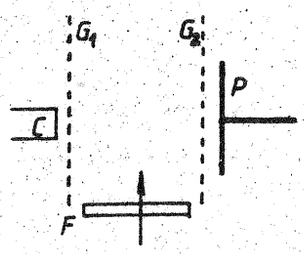


Fig.XI.9

Între grila G_2 și placa P, electronii sînt frînați. Deoarece electronii sînt emiși din catod cu energie neglijabil de mică, pentru a fi frînați este necesar un cîmp de frînare cel mult egal cu cîmpul de accelerare. In tubul vidat în care sînt montați electrozii menționați, există vapori de mercur la presiune redusă. Dacă se iluminează acești vapori, printr-o fereastră de cuarț F, cu linia de rezonanță a mercurului $\lambda = 253{,}65$ nm emisă la tranziția atomului între stările $6^3P_1 \longrightarrow 6^1S_0$, o parte din atomii de mercur trec în stare excitată ca urmare a absorbției acestei radiații. Se observă că aceasta este o tranziție de intercombinație care, în cazul atomilor complexi, este permisă datorită perturbării reciproce a momentelor de spin și a momentelor orbitale. Experiența a arătat că după iluminare, potențialul maxim de frînare între G_2 și P crește cu 4,7 eV față de potențialul de accelerare dintre C și G_1. Energia de 4,7 eV reprezintă energia de excitare a atomilor de mercur în starea 6^3P_0 transmisă electronilor în timpul ciocnirii de speța a doua. Viața medie a stării excitate $^3P_0$ (stare metastabilă) este mult mai mare decît cea a stării $^3P_1$. Datorită acestui fapt, concentrația atomilor de mercur excitați în starea $^3P_0$ este foarte mare. Ca urmare, probabilitatea de ciocnire a electronilor cu acești atomi este mai mare decît probabilitatea de ciocnire cu atomii aflați în starea $^3P_1$ căreia îi corespunde energia de 4,9 eV.

Ciocniri de genul al doilea pot avea loc și între particule grele, avînd ca rezultat excitarea atomilor de tip A

care trec de pe nivelul n pe nivelul m și dezexcitarea atomilor de tip B care trec de pe nivelul k pe nivelul i. Notăm prin ΔW cantitatea :

$$\Delta W = (W_k - W_i) - (W_m - W_n)$$

unde $W_k - W_i$ este energia de excitare a unui atom de tip B iar $W_m - W_n$ energia de excitare a unui atom de tip A. Secțiunea eficace a unui astfel de proces prezintă un maxim foarte pronunțat cînd $\Delta W = 0$ ceea ce demonstrează caracterul său de rezonanță.

Experiența care a pus, pentru prima dată, în evidență aceste procese, a fost realizată de Carlo și Franck și constă în următoarele : Un vas de cuarț Q (figura XI.10), cu două ramuri, este introdus într-un cuptor O_1. Cele două ramuri, una cu mercur și alta cu taliu, sînt introduse, separat, în cuptoarele O_2 și O_3. In felul acesta se poate regla tensiunea vaporilor de mercur și de taliu independent una de cealaltă. Vasul Q se iluminează cu o lampă de mercur din cuarț răcită în așa fel încît linia de rezonanță $\lambda = 253{,}65$ să nu fie autoinversată. Se constată că la o tensiune suficientă a vaporilor de taliu se obține o fluorescență intensă în care se observă o serie de linii ale taliului, inclusiv linia verde $\lambda = 535$ nm. Dacă îndepărtăm cuptorul O_3 și introducem ramura cu mercur în aer lichid pentru a se răci vaporii de mercur, fluorescența nu se mai observă. Dacă lampa cu mercur nu se răcește iar ramificația cu mercur se încălzește în cuptorul O_3, fluorescența dispare. Aceste

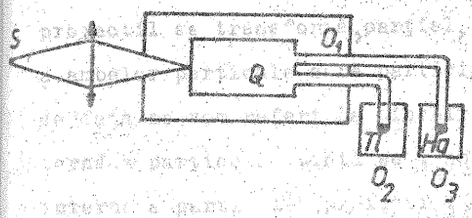


Fig.XI.10

experienţe arată că taliul nu absoarbe radiaţia lămpii cu mercur căci dacă vaporii de mercur care absorb această radiaţie sînt înlăturaţi prin răcire, fluorescenţa dispare. Rezultă de asemenea că absorbţia liniei de rezonanţă λ = 253,65 nm de către atomii de mercur este esenţială. In figura XI.11 se prezintă schema nivelelor de energie ale mercurului şi taliului

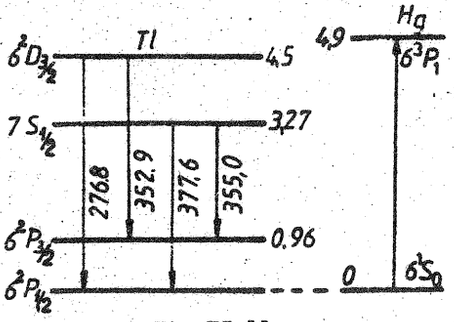


Fig.XI.11

din care rezultă mecanismul de apariţie a fluorescenţei taliului. Linia de rezonanţă este absorbită de atomii de mercur care trec în starea excitată 6^3P_1 avînd un surplus de energie de 4,9 eV. Nivelul $6^2D_{3/2}$ al atomului de taliu are energia de excitare de 4,5 eV. In urma ciocnirilor de genul al doilea între atomul excitat de mercur (6^3P_1) şi atomul de taliu în starea fundamentală ($6^2P_{1/2}$), primul trece în starea fundamentală, fără emisie, iar al doilea primeşte, direct, energia de 4,9 eV din care 4,5 eV este consumată pentru excitarea stării $6^2D_{3/2}$ iar restul este reţinută de atomul de taliu sub formă de energie cinetică. Surplusul de viteză faţă de viteza termică normală la temperatura respectivă se va manifesta sub forma unei lărgiri a liniei datorită efectului Doppler. In figura XI.11 sînt prezentate tranziţiile din această stare în stările inferioare, care duc la emisia liniilor de fluorescenţă ale taliului observate în experienţă. Acest fenomen a fost numit fluorescenţă sensibilizată.

Din diferite experienţe a rezultat că raza secţiunii eficace pentru ciocnirile de genul al doilea depăşeşte, în general, de cîteva ori raza atomului, determinată pe baza teoriei

cinetice a gazelor; ea creşte deosebit de mult în cazul rezonanţei între energia atomului excitat şi energia de excitare a atomului sau a moleculei ciocnite. O demonstraţie a rolului rezonanţei în ciocniri de genul al doilea a fost obţinută la studiul fluorescenţei vaporilor de sodiu sensibilizată cu vapori de mercur.

Dacă se iluminează un amestec de vapori de sodiu şi mercur cu linia de rezonanţă 253,65 nm a mercurului, apare o fluorescenţă sensibilizată a sodiului. Măsurînd intensitatea liniilor spectrale ale acestei fluorescenţe, se pot stabili nivelele sodiului care sînt excitate cu probabilitate maximă. S-a constatat că în timpul fluorescenţei sensibilizate a sodiului este excitat, cu probabilitate maximă, nivelul $8^2S_{1/2}$, căruia îi corespunde o energie de excitaţie de 4,91 eV deci aproape egală cu energia de excitare a atomului de mercur (4,9 eV). Intensitatea liniei din seria fină a sodiului este maximă la fluorescenţa sensibilizată în timp ce la excitarea spectrului de Na în arc, intensitatea acestei linii este minimă.

Dacă la amestecul Na+Hg se adaugă un gaz străin, se observă că se intensifică foarte mult linia $6^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$, din seria fină a sodiului căreia îi corespunde o energie de 4,7 eV. Acest fapt se explică în felul următor : în apropierea nivelului 6^3P_1 există nivelul 6^3P_0, cu o energie de excitare de 4,677 eV. Tranziţia spontană $6^3P_1 - 6^3P_0$ este interzisă de regula de selecţie $\Delta l = \pm 1$ dar în prezenţa gazului străin această tranziţie devine posibilă iar diferenţa de energie de 0,22 eV este transferată atomului acestui gaz. In acest mod o parte din atomii de mercur excitaţi trec în starea $^3P_0$ iar prin ciocnirea acestor atomi cu atomii de sodiu este excitat, cu probabilitate maximă, nivelul sodiului $6^2S_{1/2}$.

Un alt exemplu din care rezultă caracterul de rezonanţă al tranziţiilor de genul al doilea este următorul : Dacă avem un amestec de atomi ionizaţi (X^+) şi neionizaţi (Y) iar potenţialul de ionizare al atomilor ionizaţi este mai mare decît al celor neionizaţi, are loc reacţia :

$$X^+ + Y \longrightarrow X + Y^+ \qquad \text{XI.30}$$

iar surplusul de energie devine energie cinetică relativă a atomilor ciocniţi. Dăm mai jos cîteva exemple :

$$He^+ + Ne \longrightarrow He + Ne^+ \ (24,5\ eV - 21,5\ eV = 3,0\ eV)$$

$$Ne^+ + Ar \longrightarrow Ne + Ar^+ \ (21,5\ eV - 15,7\ eV = 5,8\ eV)$$

$$He^+ + Ar \longrightarrow He + Ar^+ \ (24,5\ eV - 15,7\ eV = 8,8\ eV) .$$

Se constată că reacţiile de tipul XI.30 se produc cu o probabilitate maximă cînd diferenţa potenţialelor de ionizare ale atomilor care se ciocnesc este minimă deci cînd o parte cît mai mică din energia atomului ionizat se transformă în energie cinetică. In cazul reacţiilor de mai sus probabilitatea de schimb a electronului scade odată cu creşterea diferenţei energiilor de ionizare. Transferul energiei atomilor excitaţi se face cu o probabilitate mult mai mare în cazul reacţiilor cu molecule deoarece acestea, pe lîngă nivelele electronice, mai posedă nivele de vibraţie şi rotaţie.

5. Ioni negativi

La ciocnirea electronilor cu atomi sau molecule neutre poate avea loc procesul de captură a unor electroni, deci formarea ionilor negativi. Pentru punerea în evidenţă a acestor ioni şi pentru măsurarea sarcinii specifice, s-a folosit spectrografia de masă. In tabelul XI.1 prezentăm unele elemente chimice ale căror atomi formează ioni negativi.

Tabelul XI.1

Elementul	Afinitatea electronică (eV)	Elementul	Afinitatea electronică (eV)
H	0,75	O	1,46
Li	0,6	S	2,1
Na	0,35	F	3,45
K	0,3	Cl	3,62
B	0,3	Br	3,37
Al	0,5	I	3,08

Elementele F, Cl, Br, I prezintă cea mai mare afinitate electronică deoarece le lipseşte numai un singur electron pentru ca învelişul lor electronic să aibă o structură de gaz nobil. Atomii acestor elemente formează ioni negativi cu mare probabilitate.

5.a. Secţiunea eficace de formare a ionilor negativi

Pentru a putea face unele consideraţii cantitative cu privire la procesele care conduc la formarea ionilor negativi, trebuie să definim probabilitatea de ataşare precum şi secţiunea eficace a acestor procese. Considerăm un gaz atomic sau molecular de concentraţie N, în care pătrunde un fascicul de electroni monoenergetici accelerați pînă la viteza v. Din totalul ciocnirilor între electroni şi atomii sau moleculele gazului, proces caracterizat prin $\sigma_t N$, secţiunea eficace totală, unele ciocniri duc la procesul de ataşare electronică. Acest proces îl putem caracteriza prin secţiunea transversală de

ciocnire cu ataşare, σ_a, care reprezintă numărul de ciocniri urmate de ataşare electronică pe unitatea de lungime a traiectoriei descrise de electron. Cu ajutorul acestei mărimi definim probabilitatea de ataşare

$$P_a = \frac{\sigma_a \cdot N}{\sigma \cdot N} = \frac{\sigma_a}{\sigma} \qquad \text{XI.31}$$

care reprezintă probabilitatea ca un electron să fie captat de un atom sau moleculă, pe o singură ciocnire. Mărimea $\sigma_a N$ este secţiunea transversală totală de ciocnire cu ataşare a fasciculului monoenergetic de electroni.

Viteza de formare a ionilor negativi se poate exprima sub forma :

$$\frac{dn}{dt} = -\sigma_a N\, n \frac{dx}{dt} = -\sigma_a N\, n\, v \qquad \text{XI.32}$$

unde v este viteza electronilor, n- densitatea electronilor la momentul t iar N - este densitatea atomilor sau moleculelor. Din relaţia XI.32 se obţine :

$$n = n_o \exp(-\sigma_a N x) \qquad \text{XI.33}$$

sau, ţinînd seama de relaţia XI.31

$$n = n_o \exp(-P_a \sigma N x) \qquad \text{XI.33.a}$$

Obţinem astfel legea de atenuare a fasciculului de electroni, n fiind densitatea electronilor, la distanţa x, care au rămas necaptaţi. Relaţia XI.33 se poate scrie şi sub forma

$$I = I_o \exp(-\sigma_a N x) \qquad \text{XI.34}$$

sau

$$I = I_o \exp\left(-\frac{x}{\lambda_a}\right) \qquad \text{XI.35}$$

unde λ_a este drumul liber de ataşare (captură) definit prin relaţia

$$\lambda_a = \frac{1}{\sigma_a N} = \frac{1}{P_a \sigma N} \qquad \text{XI.36}$$

sau

$$\lambda_a = \frac{\lambda}{P_a}$$

I_o este intensitatea iniţială a fasciculului de electroni iar I este intensitatea acestui fascicul la distanţa x parcursă în camera de ciocniri.

Determinînd experimental variaţia intensităţii fasciculului de electroni cu distanţa parcursă în camera de ciocniri, putem calcula probabilitatea de ataşare electronică P_a sau secţiunea eficace a acestui proces.

In determinări experimentale este uneori util să se folosească atenuarea exponenţială a unui nor electronic antrenat în mişcare într-un cîmp electric. In aceste condiţii se determină doar o secţiune de captură medie $\bar{\sigma}_a$, corespunzătoare distribuţiei după viteze a electronilor într-un cîmp electric $\vec{E}$ şi la o presiune p a gazului. Fie $\bar{v}$ viteza medie a mişcării haotice a electronilor şi u viteza de antrenare a norului electronic în direcţia cîmpului ($u \ll \bar{v}$). Pe distanţa dx parcursă de norul electronic în direcţia cîmpului, în timpul $\frac{dx}{u}$, electronul parcurge drumul ocolit $\bar{v}\frac{dx}{u}$ şi suferă $\sigma N \bar{v} \frac{dx}{u}$ ciocniri în gazul de densitate N. Pentru cei n electroni, numărul de ciocniri urmate de ataşare este :

$$dn = -P_a \sigma N\, n\, \bar{v} \frac{dx}{u} \qquad \text{XI.37}$$

Prin integrare obţinem relaţia

$$n = n_o \exp\left(-P_a \sigma N \frac{\bar{v}}{u} x\right) \qquad \text{XI.38}$$

care reprezintă legea exponenţială de atenuare a norului de

electroni şi care dă posibilitate să se determine experimental P_a sau σ_a.

5.b. Procese prin care se formează ioni negativi

La formarea ionilor negativi în gaz contribuie mai multe procese elementare. Prezentăm mai jos cîteva dintre ele :

1. Captarea electronului de către un atom sau de către o moleculă, cu emiterea unei cuante :

$$e + A \longrightarrow A^- + h\nu \quad . \qquad \text{XI.39}$$

Energia cuantei emise este

$$h\nu = W_a + W_{cin}$$

unde W_a este afinitatea electronică a atomului A iar W_{cin} - este energia cinetică a electronului. Deoarece electronul incident se găseşte în cîmpul atomului un timp foarte scurt, secţiunea eficace pentru acest proces este mică. Astfel, secţiunea de captare radiativă a electronului de către atomul de hidrogen are valoarea maximă de $2{,}6.10^{-22}$ cm^2 pentru o energie a electronului de ordinul 0,7 eV.

2. Captatea electronului de către un atom A în prezenţa altui atom B care preia energia degajată :

$$e + A + B \longrightarrow A^- + (B + W_{cin}) \cdot \qquad \text{XI.40}$$

Exemple :

$$Cl + Cl + e \longrightarrow Cl^- + (Cl + W_{cin})$$
$$O + O + e \longrightarrow O^- + (O + W_{cin})$$
$$O_2 + O_2 + e \longrightarrow O_2^- + O_2 + W_{cin} \quad \text{etc.}$$

3. Un alt proces care conduce la apariţia ionilor negativi în gaze este ataşarea (captura) disociativă, cînd energia eliberată de electronul ataşat moleculei AB determină o creştere atît de mare a energiei de vibraţie a nucleelor încît molecula - ion excitată se disociază :

$$e + AB \rightleftharpoons (AB)^- \overset{*}{\rightleftharpoons} A^- + B \qquad \text{XI.41}$$

Prezentăm mai jos cîteva exemple de captură disociativă :

$$H\,Cl + e \longrightarrow Cl^- + N$$
$$H_2 + e \longrightarrow H^- + H$$
$$N_2O + e \longrightarrow NO^- + N$$
$$N_2O + e \longrightarrow O^- + N_2$$
$$O_2 + e \longrightarrow O^- + O \quad .$$

Pentru ultimul caz, secţiunea eficace are un maxim pronunţat la o energie a electronilor de 6,3 eV, fiind egală cu 2.10^{-18}cm^2

Procesul de captură disociativă este reversibil.

4. Excitarea stării de vibraţie a moleculei AB prin captura electronului şi transferarea energiei suplimentare altui sistem atomic A(pentru stabilizarea ionului negativ) duce, de asemenea, la formarea ionilor negativi :

$$e + AB \longrightarrow (A + B)^{-*} \qquad \text{XI.42}$$
$$(AB)^{-*} + A \longrightarrow (AB)^- + (A + W_{cin} + W_p).$$

Acest proces depinde mult de presiunea sistemului atomic A, fiind funcţie de pătratul presiunii :

5. Formarea ionului negativ prin disocierea moleculei în ioni prin ciocnire electronică, fără captarea electronului incident :

$$e + AB \rightleftharpoons A^+ + B^- + e \quad . \qquad \text{XI.43}$$

Astfel, în hidrogen, la o energie a electronului care depăşeşte 17,2 eV, se observă procesul :

$$H_2 + e \longrightarrow H^+ + H^- + e \quad .$$

Secţiunea eficace a acestui proces creşte cu creşterea energiei electronilor; la o energie a electronului de aproximativ 40 eV, secţiunea este de ordinul a 4.10^{-20} cm^2.

6. Ioni negativi se formează şi prin ciocnirea atomilor sau ionilor cu atomi sau molecule atunci cînd particulele au o viteză relativ mare :

$$A + B \longrightarrow A^- + B^+ \qquad \text{XI.44}$$
$$C^+ + D \longrightarrow C^- + D^{2+} \quad .$$

Aceste procese au loc cînd afinitatea electronică a atomului A, respectiv C, este mai mare decît energia de ionizare a atomului B, respectiv D.

7. Procesul de recombinare disociativă a electronilor cu ionii moleculari conduce la formarea ionilor negativi. In literatura de specialitate se arată că secţiunea reacţiei

$$H_2^+ + e \longrightarrow H^- + H^+$$

are o valoare maximă, de ordinul a 10^{-17} cm^2, la o energie a electronilor de circa 4 eV şi scade brusc dacă energia continuă să crească.

Pentru studiul ciocnirilor care duc la formarea ionilor negativi s-au elaborat mai multe metode experimentale care pot fi clasificate în două grupe. O serie de metode permit determinarea atenuării exponenţiale a unui fascicul fin de electroni cu distanţa x, într-o cameră de ciocnire ale cărei dimensiuni sînt comparabile cu drumul liber mijlociu de captură $\lambda_a = \frac{1}{\sigma_a N}$. Ionii negativi care apar, difuzează lateral

unde sînt identificaţi şi înregistraţi. Măsurînd curentul dat de ionii negativi precum şi curentul electronic la diferite distanţe x parcurse de fascicul în camera de ciocniri, se calculează, cu ajutorul relaţiei XI.34, secţiunea eficace de ataşare.

Intr-un alt grup de metode se analizează atenuarea exponenţială a unui nor electronic antrenat în mişcare, într-un cîmp electric. Pentru calcularea secţiunii eficace de ataşare electronică se foloseşte relaţia XI.38.

In figura XI.12 prezentăm secţiunea eficace de ataşare

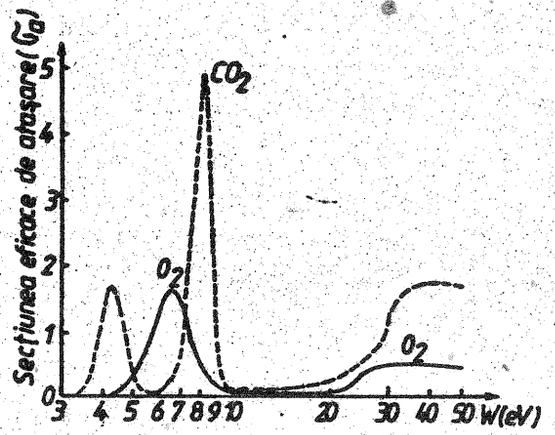


Fig.XI.12

σ_a, pentru O_2 şi CO_2 în funcţie de energia electronului, conform lucrării [x] . Secţiunea σ_a este exprimată în unităţi $10^{-2}.\pi r_o^2$ pentru O_2 şi $10^{-3}.\pi r_o^2$ pentru CO_2 .

In tabelul XI.2 prezentăm secţiunea eficace maximă, $\sigma_{a(max)}$, pentru cîteva gaze [x]:

---

[x] D.Rapp şi D.D.Briglia, J.Chem-Phys., 43, 1480(1965)

Tabelul XI.2

Gazul	O_2	CO	NO	CO_2	N_2O	SF_6
$\sigma_{a(max)} \cdot \pi r_o^2 (10^{-3})$	16	2,3	12,7	4,8	97	2,44
Energia electronului (eV)	6,5	9,9	8,15	8,1	2,2	0,1

5.c. Distrugerea ionilor negativi

In general, procesele de formare a ionilor negativi sînt ireversibile deci o parte din ionii formaţi se distrug prin procese de detaşare de electroni. Secţiunea eficace de detaşare este legată de secţiunea eficace de ataşare a electronilor conform principiului reversibilităţii microscopice [x]. Printre procesele care duc la distrugerea ionilor negativi în gaz indicăm :

1. Fotodetaşarea electronului prin absorbţia unui foton de către ionul negativ.

2. Ciocnirile cu ionii atomici sau moleculari lenţi.

3. Recombinarea ionilor atomici negativi şi pozitivi.

4. Ciocniri de genul al doilea ion negativ-atom excitat

5. Ciocniri cu electronii, etc.

Si pentru procesele de distrugere a ionilor negativi, secţiunea eficace creşte repede odată cu creşterea energiei electronului, trece printr-un maxim şi scade treptat. De exemplu, secţiunea maximă de distrugere a ionului negativ de hidrogen, prin ciocnire electronică, este de ordinul a 10^{-14} cm^2, pentru o energie a electronilor de aproximativ 10 eV.

---

[x] G.Brătescu - Fizica plasmei, Edit.did.şi ped, Bucureşti, 1970

Essam Nasser - Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics, New York,etc,1971

ANEXA I

TABEL DE IZOTOPI

(sînt incluse şi cele mai stabile nuclee natural-radioactive)

Z	Elementul	Număr de masă, A	Abundenţă relativă, în procente	Masa izotopului $C^{12} = 12,000,000$
0	1	2	3	4
0	n Neutron	1	-	1,0086654
1	H Hidrogen	1	99,986	1,00782522
	D Deuteriu	2	0,014	2,0141022
2	He Heliu	3	$1,3.10^{-4}$	3,0160299
		4	100	4,0026036
3	Li Litiu	6	7,30	6,015126
		7	92,70	7,016005
4	Be Beriliu	9	100	9,0121858
5	B Bor	10	18,83	10,0129389
		11	81,17	11,0093051
6	C Carbon	12	98,892	12,0000000
		13	1,108	13,0033543
7	N Azot	14	99,635	14,0030744
		15	0,365	15,0001081
8	O Oxigen	16	99,759	15,9949149
		17	0,0374	16,9991334
		18	0,2036	17,9991598
9	F Fluor	19	100	18,9984046
10	Ne Neon	20	90,92	19,9924404
		21	0,257	20,993849
		22	9,823	21,9913843

0	1	2	3	4
11	Na Sodiu	23	100	22,989773
12	Mg Magneziu	24	78,98	23,985045
		25	10,05	24,985840
		26	10,97	25,982591
13	Al Aluminiu	27	100	26,981535
14	Si Siliciu	28	92,18	27,976927
		29	4,71	28,976491
		30	3,12	29,973761
15	P Fosfor	31	100	30,973763
16	S Sulf	32	95,018	31,972074
		33	0,750	32,971460
		34	4,215	33,967864
		36	0,017	35,967091
17	Cl Clor	35	75,40	34,968854
		37	24,60	36,965898
18	Ar Argon	36	0,337	35,9675548
		38	0,063	37,962724
		40	99,600	39,9623838
19	K Potasiu	39	93,0800	38,963714
		40	0,0119	39,964008
		41	6,9081	40,961835
20	Ca Calciu	40	96,92	39,962589
		42	0,64	41,958627
		43	0,129	42,958780
		44	2,13	43,955490
		46	0,003	45,95369
		48	0,178	47,95236

0	1	2	3	4
21	Sc Scandiu	45	100	44,955919
22	Ti Titan	46	7,95	45,952633
		47	7,75	46,951758
		48	73,45	47,947948
		49	5,51	48,947867
		50	5,34	49,944789
23	V Vanadiu	50	0,23	49,947165
		51	99,77	50,943978
24	Cr Crom	50	4,31	49,946051
		52	83,76	51,940514
		53	9,55	52,940651
		54	2,38	53,938879
25	Mn Mangan	55	100	54,938054
26	Fe Fier	54	5,81	53,939621
		56	91,64	55,934934
		57	2,21	56,935394
		58	0,34	57,933272
27	Co Cobalt	59	100	58,933189
28	Ni Nichel	58	67,77	57,935342
		60	26,16	59,930783
		61	1,25	60,9310449
		62	3,66	61,928345
		64	1,16	63,927959
29	Cu Cupru	63	68,94	62,929594
		65	31,06	64,927786
30	Zn Zinc	64	48,89	63,929145
		66	27,81	65,926048

0	1	2	3	4
		67	4,07	66,92715
		68	18,61	67,924865
		70	0,62	69,92535
31	Ga Galiu	69	60,16	68,92568
	"	71	39,84	70,92484
32	Ge Germaniu	70	20,52	69,92428
		72	27,43	71,92174
		73	7,76	72,92336
		74	36,54	73,92115
		76	7,76	75,92136
33	As Arseniu	75	100	74,92158
34	Se Seleniu	74	0,87	73,92245
		76	9,02	75,91923
		77	7,58	76,91993
		78	23,52	77,91735
		80	49,82	79,91651
		82	9,19	81,91666
35	Br Brom	79	50,53	78,91835
		81	49,47	80,91634
36	Kr Kripton	78	0,354	77,920368
		80	2,266	79,91639
		82	11,56	81,913483
		83	11,55	82,914131
		84	56,90	83,911504
		86	17,37	85,910617
37	Rb Rubidiu	85	72,20	84,91171
		87	27,80	86,90918

0	1	2	3	4
38	Sr Stronţiu	84	0,55	83,91337
		86	9,75	85,90926
		87	6,96	86,90889
		88	82,74	87,90561
39	Y Ytriu	89	100	88,90543
40	Zr Zirconiu	90	51,46	89,90432
		91	11,23	90,9052
		92	17,11	91,9046
		94	17,40	93,9061
		96	2,80	95,9082
41	Nb Niobiu	93	100	92,9060
42	Mo Molibden	92	15,84	91,9063
		94	9,04	93,9047
		95	15,72	94,9057
		96	16,53	95,9045
		97	9,46	96,9057
		98	23,78	97,9055
		100	9,63	99,9076
43	Tc Tehnetiu	99		98,9064
44	Ru Ruteniu	96	5,68	95,9076
		98	2,22	97,9055
		99	12,81	98,9061
		100	12,70	99,9030
		101	16,98	100,9041
		102	31,34	101,9037
		104	18,27	103,9055
45	Rh Rhodiu	103	100	102,9048

0	1		2	3	4
46	Pd	Paladiu	102	0,80	101,9049
			104	9,30	103,9036
			105	22,60	104,9046
			106	27,10	105,9032
			108	26,70	107,9039
			110	13,50	109,9045
47	Ag	Argint	107	51,92	106,9050
			109	48,08	108,9047
48	Cd	Cadmiu	106	1,215	105,9059
			108	0,875	107,9040
			110	12,39	109,9030
			111	12,75	110,9041
			112	24,07	111,9028
			113	12,26	112,9046
			114	28,86	113,9036
			116	7,78	115,9050
49	In	Indiu	113	4,23	112,9043
			115	95,77	114,9041
50	Sn	Staniu	112	0,94	111,9094
			114	0,65	113,9030
			115	0,33	114,9035
			116	14,36	115,9021
			117	7,51	116,9031
			118	24,21	117,9018
			119	8,45	118,9034
			120	33,11	119,9021
			122	4,61	121,9034
			124	5,83	123,9052

0	1		2	3	4
51	Sb	Antimoniu	121	57,25	120,9037
			123	47,75	122,9041
52	Te	Telur	120	0,09	119,9045
			122	2,43	121,9030
			123	0,85	122,9042
			124	4,59	123,9028
			125	6,98	124,9044
			126	18,70	125,9032
			128	31,85	127,9047
			130	34,51	129,9067
53	I	Iod	127	100	126,90435
54	Xe	Xenon	124	0,096	123,90612
			126	0,020(90)	125,90417
			128	1,919	127,90354
			129	26,44	128,90478
			130	4,075	129,903510
			131	21,18	130,90508
			132	26,89	131,904126
			134	10,44	133,905398
			136	8,87	135,90722
55	Cs	Cesiu	133	100	132,9051
56	Ba	Bariu	130	0,102	129,90625
			132	0,098	131,9051
			134	2,42	133,9043
			135	6,59	134,9056
			136	7,81	135,9044
			137	11,32	136,9056
			138	71,66	137,90501

0	1	2	3	4
57	La Lantan	138	0,89	137,90681
		139	99,911	138,90606
58	Ce Ceriu	136	0,19	135,9071
		138	0,25	137,90572
		140	88,49	139,90528
		142	11,07	141,90904
59	Pr Praseodim	141	100	140,90739
60	Nd Neodim	142	26,80	141,90748
		143	12,12	142,90962
		144	23,91	143,90990
		145	8,35	144,9122
		146	17,35	145,9127
		148	5,78	147,9165
		150	5,69	149,9207
61	Pm Prometium	149		148,9181
62	Sm Samariu	144	2,95	143,9116
		147	14,62	146,9146
		148	10,97	147,9146
		149	13,56	148,9169
		150	7,27	149,9170
		152	27,34	151,9195
		154	23,29	153,9220
63	Eu Europiu	151	47,77	150,9160
		153	52,23	152,2909
64	Gd Gadoliniu	152	0,2	151,9195
		154	2,16	153,9207
		155	14,68	154,9226
		156	20,36	155,9221
		157	15,64	156,9239

0	1	2	3	4
		158	24,95	157,9241
		160	22,01	159,9271
65	Tb Terbiu	159	100	158,9250
66	Dy Disprosiu	156	0,0525	155,9238
		158	0,0905	157,9240
		160	2,297	159,9249
		161	18,88	160,9266
		162	25,53	161,9265
		163	24,97	162,9284
		164	28,18	163,9288
67	Ho Holmiu	165	100	164,9303
68	Er Erbiu	162	0,154	161,9288
		164	1,606	163,9283
		166	33,36	165,9304
		167	22,82	166,9321
		168	27,02	167,9324
		170	15,04	169,9355
69	Tm Tuliu	169	100	168,9343
70	Yb Ytterbiu	168	0,13	167,9339
		170	3,03	169,9349
		171	14,27	170,9365
		172	21,77	171,9366
		173	16,08	172,9383
		174	31,92	173,9390
		176	12,80	175,9427
71	Lu Lutețiu	175	97,40	174,9409
		176	2,60	175,94274

0	1	2	3	4
72	Hf	Hafniu	174	0,199	173,9403
			176	5,23	175,94165
			177	18,55	176,94348
			178	27,23	177,94387
			179	13,73	178,9460
			180	35,07	179,9468
73	Ta	Tantal	180	0,0123	179,94752
			181	100	180,94798
74	W	Wolfram	180	0,16	179,94698
			182	26,35	181,94827
			183	14,32	182,95029
			184	30,68	183,95099
			186	28,49	185,95434
75	Re	Rheniu	185	37,07	184,95302
			187	62,93	186,95596
76	Os	Osmiu	184	0,018	183,9526
			186	1,582	185,95394
			187	1,64	186,95596
			188	13,27	187,95597
			189	16,14	188,9582
			190	26,38	189,95860
			192	40,97	191,96141
77	Ir	Iridiu	191	38,5	190,96085
			193	61,5	192,96328
78	Pt	Platină	190	0,012	189,95995
			192	0,8	191,96143
			194	30,2	193,96281
			195	35,2	194,96482

0	1	2	3	4
		196	26,6	195,96498
		198	7,2	197,9675
79	Au	Aur	197	100	196,96655
80	Hg	Mercur	196	0,15	195,96582
			198	10,12	197,96677
			199	17,04	198,96826
			200	23,25	199,96834
			201	13,18	200,97031
			202	29,54	201,97063
			204	6,72	203,97338
81	Tl	Thaliu	203	29,46	202,97233
			205	70,54	204,97446
82	Pb	Plumb	204	1,54	203,97307
			206	22,62	205,97446
			207	22,62	206,97590
			208	53,22	207,97664
83	Bi	Bismut	209	100	208,98042
84	Po	Poloniu	210		209,98287
85	At	Astatiniu	210		209,9870
86	Rn	Radon	222		222,01753
87	Fr	Franciu	223		223,01980
88	Ra	Radiu	226		226,02536
89	Ac	Actiniu	227		227,02781
90	Th	Thoriu	232	100	232,03821
91	Pa	Protactiniu	231	100	231,03594
92	U	Uraniu	234	0,006	234,04090
			235	0,720	235,04393
			238	99,274	238,05076

B I B L I O G R A F I E

1. Barrett Jack : Introduction to Atomic and Molecular Structure, London, John Wiley, 1969

2. Bates L.F.: Modern Magnetism (fourth edition), Cambridge University, Press, 1963.

3. Bautry G.A. : Physique appliquée aux industrie du vide et de l'électronique, T.I.Masson et C-ie, Paris,1962

4. Bădărău E., Iovițu Popescu - Gaze ionizate (Procese fundamentale), Editura Tehnică, București, 1963.

5. Bîrcă D., Gălățeanu M., Giurgea M.,etc: Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.Tehnică,București,1966

6. Beizer A. : Osnovnîe predstavlenia sovremenoi fiziki (traducere din limba engleză),Moskva - Atomizdat,1973

7. Blokhintsev D.I.: Mécanique quantique et application a l'étude de la structure de la matière, Masson et C-ie, Édit.Paris, 1967

8. Blohințev D.I.: Bazele mecanicii cuantice (traducere din limba rusă), Ed.Tehnică, București, 1954

9. Blochin M.A.: Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik Berlin, 1957

10. Born M.: Fizică atomică (traducere din limba engleză), Ed. Științifică, București, 1973.

11. Bruhat G. : Cours de physique générale, Optique, 6-ème éditions, Masson et C-ie, Paris, 1965.

12. Cadariu I. : Chimie fizică (vol.I - Structura atomului și a moleculei), Ed.Tehnică, București,1967.

13. Cucurezeanu I. : Laseri, Edit.Acad.R.S.R., București,1966

14. Dynamic Mass Spectrometry, vol.II, Heyden and Son Ltd.,London, 1971.

15. Durand E. : Mécanique quantique (particule dans un champ), tom.I, Masson et C-ie, Édit.Paris, 1970

16. Eisberg R., Resnick R.: Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles, John Wiley et sons, New-York, 1974

17. Eliaşevici M.A.: Spectroscopia atomică şi moleculară (traducere din limba rusă), Edit.Acad.R.S.R., Bucureşti, 1966.

18. Erdey T. : Grúz-Grundlagen der Struktur der Materie, B.C. Teubner, Leipzig, 1967.

19. Fano U., Fano L. : Fizika atomov i molekul,(traducere din limba engleză), Moscova, 1980.

20. R.Feynman - Fizica modernă, vol.III, Edit.Tehnică, Bucureşti, 1970.

21. Finkelnburg W. : Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin, 1962.

22. Finkelnburg W. : Structure of Matter, Springer-Verlag, Berlin, 1964.

23. Friş S.E.,Timoreva A.V. : Curs de fizică generală, vol.III, (traducere din limba rusă), Ed.Tehnică, Bucureşti, 1965.

24. Friş S.E. :Opticeskie spectrî atomov, Moskva, Leningrad, 1963.

25. Gottlieb I. : Mecanică cuantică, fasc.1, Centrul de multiplicare al Universităţii Iaşi, 1972.

26. Grimsehl : Lehrbuch der Physik, Band IV. B.G. Teubner Verlagsgessellschaft, Leipzig, 1959

27. Grivet P. : La résonance paramagnétique nucléaire, CNRS,Paris, 1955.

28. Handbuch der Physik, Band XXXV, (S.Flügge), Atome I, Springer-Verlag, Berlin, 1957.

29. Handbuch der Physik, Band XXXVI, Atome II, (S.Flügge), Springer-Verlag, Berlin, 1956.

30. Hand.der Phys. (S.Flügge), vol.37/1, Atom III - Moleküle I, Springer-Verlag, Berlin, 1959.

31. Handbuch der Physik, Band XXX, (S.Flügge), Röntgenstrahlen, Springer-Verlag, Berlin, 1967.

32. Karapetyants M., Drakin S. : The Structure of Matter (traducere din limba rusă), Mir Publishers, Moscow, 1974.

33. King W. Gerald : Spectroscopy and Molecular Structure, Holt Rinehart and Winston, New-York, 1964.

34. Kittel Charles : Introducere în fizica corpului solid, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.

35. Kondratiev V.N. : Structura atomilor şi moleculelor (traducere din limba rusă), Edit.Did.şi Pedag., Bucureşti, 1967.

36. Landau L.D., Lifşiţ E.M. : Mecanică cuantică (traducere din limba rusă), Ed.Tehnică, Bucureşti, 1965.

37. Lopes J.L. : Fondaments de la physique atomique, Edit. Hermann, Paris, 1967.

38.Lothian G.F. : Electrons in Atoms, Butterworths, London,1963.

39. Luca E. : Elemente de fizică modernă, Ed.Junimea, Iaşi, 1974

40. Mercea V. şi colab. :Introducere în spectrometria de masă, Edit.Tehnică, Bucureşti, 1978.

41. Messiah A. :Mecanică cuantică (traducere din limba franceză), Dunod, Paris, 1969.

42. Murgulescu I.G. : Introducere în chimia fizică (Atomi, molecule, legătură chimică), vol.I.1, Edit.Acad.R.S.R. Bucureşti, 1976.

43. Nasser Essam : Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics, Wiley-Interscience, New-York, 1971.

44. Payen H. : Mécanique quantique, Masson et C-ie, Édit., Paris, 1971

45. Peresse J. : Réalisation et étude d'un spectromètre de masse radiofrequence, Rev.de Phys. Appl., tom.I, nr.4, 1966.

46. Radţig A.A., Smirnov B.M. : Spravocinik no atomnoi i molekulearnoi fizike, Moskva, 1980

47. Rapp Donald : Quantum Mechanics, New-York, 1971.

48. Rossel Jean : Physique générale, Paris, 1970

49. Semat I. : Fizika atomovo veka (traducere din limba engleză), Moskva, 1961.

50. Spolschi E.V. : Physique Atomique, Vol.I,II, Edit."Mir", Moscou, 1974.

51. Tamm I.E. : Bazele teoriei electricităţii (traducere din limba rusă). Ed.Tehnică, Bucureşti, 1952.

52. Tarassov L. : Bases physiques de l'électronique quantique, Édition Mir, Moscou, 1979.

53. Ţibu M., Viscrian I. : Lucrări practice de fizică atomică şi nucleară, Iaşi, Centrul de multiplicare al Universităţii, 1971.

54. Ţibu M. : Fizica atomului şi moleculei, partea I-a, Curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza" Iaşi, 1978

55. Ursu I. : La résonance paramagnétique électronique, Dunod, Paris, 1968.

56. Ursu I. : Rezonanţă electronică de spin, Ed.Acad.R.S.R., Bucureşti, 1965.

57. Văsaru G. : Izotopi stabili, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1967.

58. Veselov M.G. : Teoria cuantică elementară a atomilor şi moleculelor (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, Bucureşti, 1957.

59. Vonsovschi S.V. : Magnetismul, Edit.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.

60. Wichmann H.Eyving - Quantum Physics (Berkeley Physics Course-vol.4), 1981.

61. Zsako I. : Chimie fizică vol.I, Structura atomilor şi moleculelor, Edit.Did. şi Pedag., Bucureşti, 1973.